

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Kemian tekniikan osasto


Hanna Laaksonen

**POLYKARBONAATIN SEOSTEN REOLOGISTEN
OMINAISUUKSIEN VAIKUTUS RUISKUVALUUN**

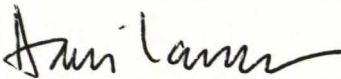
Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten.

Lahdessa 4.10.2002

Valvoja:


Professori Jukka Seppälä

Ohjaaja:


FT Harri Lasarov

ALKUSANAT

Työ suoritettiin Eimo Oyj:n Lahden ja Hollolan tehtailla maaliskuun ja syyskuun 2002 välisenä aikana. Tavoitteena oli tutkia polykarbonaatin seosten reologisten ominaisuuksien vaikutusta ruiskuvaluun.

Haluaisin kiittää kaikkia, jotka ovat olleet mukana työssäni, erityisesti työnvalvojaa professori Jukka Seppälää ja työnohjaajaa Harri Lasarovia. Lisäksi haluaisin kiittää kaikkia läheisiäni työni tukemisesta.

Lahdessa 30.9.2002

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Hanna Laaksonen'.

Hanna Laaksonen

Tekijä Hanna Laaksonen	Päiväys 30.9.2002
	Sivumäärä 87 (+3)
Työn nimi Polykarbonaatin seosten reologisten ominaisuuksien vaikutus ruiskuvaluun	
Professuuri Polymeeriteknologia	Koodi Kem-100
Työn valvoja Professori Jukka Seppälä	
Työn ohjaaja FT Harri Lasarov	
<p>Diplomityön tavoitteena oli selvittää polykarbonaatin ja polykarbonaatti/akryliniitrili-butadieeni-styreeni -seoksen reologisten ominaisuuksien vaikutusta ruiskuvaluun ja ruiskuvaletun kappaleen ominaisuuksiin.</p> <p>Työn kirjallisuusosassa tutkittiin polymeerien reologisia ominaisuuksia ja niiden vaikutusta ruiskuvaluun. Lisäksi selvitettiin polymeerien reologiaan vaikuttavia ominaisuuksia.</p> <p>Kokeellisessa osassa tutkittiin valmistusmateriaalin sulaindeksin vaihtelun aiheuttamia muutoksia ohutseinämäisen ruiskuvaletun kappaleen ominaisuuksiin. Käytetyt materiaalit olivat polykarbonaatti (PC) sekä polykarbonaatin ja akryliniitrili-butadieeni-styreenin -seos (PC/ABS). Kumpaakin materiaalia oli useita eri värejä ja toimituseriä. Sulaindeksin vaikutusta kappaleen ominaisuuksiin tutkittiin mittaamalla mekaanista kestävyyttä ja arvioimalla visuaalista laatua.</p> <p>Tutkimuksessa käytettiin kahta näytesarjaa. Ensimmäisen näytesarjan sulaindeksin muutokset aiheutettiin muuttamalla ruiskuvaluprosessin parametreja. Kokeen parametrit olivat vastapaine, ruuvien pyörimisnopeus, ruiskutusnopeus ja massan lämpötila. Kokeen avulla tutkittiin kuinka paljon ruiskuvaluprosessi hajottaa materiaaleja ja siten vaikuttaa materiaalin sulaindeksiin. Toista näytesarjaa varten valittiin materiaaleja, joilla alun perin oli eri sulaindeksi. Kummankin näytesarjan kappaleiden ominaisuuksia tutkittiin samoilla mittauksilla.</p> <p>Näytteiden granulaateista sekä valmiista kappaleista mitattiin sulaindeksi. Tuotannon laaduntarkastajat arvioivat kappaleiden visuaalisen laadun. Kappaleiden mekaaninen kestävyys todettiin vasara- ja pudotustestien avulla.</p> <p>Tuloksia verrattiin keskenään tilastollisilla menetelmillä. Kaikki erot eivät olleet tilastollisesti merkittäviä. Tärkein havainto oli, että korkeamman sulaindeksin polykarbonaatilla saadaan aikaan kestävämpi hitsausseura, mutta samalla visuaalinen laatu kärsii.</p>	

Author Hanna Laaksonen	Date 30 September 2002
	Pages 87 (+ 3)
Title of thesis Effect of Rheological Properties of Polycarbonate Blends to Injection Molding	
Chair Polymertechnology	Chair Code Kem-100
Supervisor Professor Jukka Seppälä	
Instructor Ph D Harri Lasarov	
<p>The purpose of this thesis was finding out affect of rheological properties of polycarbonate and polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-stryrene -blend to injection molding and properties of injection molded part.</p> <p>Rheological properties of polymers and their effects to injection molding were studied in the literature part. It was also explained which properties of polymer affect to rheology.</p> <p>In the experimental part there was studied how melt flow index variation of material affects to properties of thin wall injection molded part. Used materials were polycarbonate (PC) and polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene -blend (PC/ABS). Both materials were several colors and lots. The effect of the melt flow index was researched by measuring mechanical strength and by evaluating visual quality.</p> <p>Two sample series were used in the research. In the first series the melt flow index change was caused by adjusting injection molding parameters. The parameters were back pressure, rotation speed of screw, injection speed and melt temperature. This experiment indicated how injection molding process destroys the material and that way affectes to melt flow index of the material. The second sample series consisted materials that originally have different melt flow index were. Properties of all sample parts were researched in the same way.</p> <p>The melt flow index of both granulates and parts was measured. Visual quality of the parts was evaluated by quality inspectors of production. Mechanical strength was studied with hammer and dropping tests.</p> <p>Comparison between the results was made with statistical methods. All differences were not statistically significant. The most important finding was that polycarbonate with high melt flow index had the strongest ultra sonic welded joint, but at the same time visual quality was poor.</p>	

ESIPUHE

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

I KIRJALLISUUSOSA

1	JOHDANTO	1
2	MATERIAALEISTA.....	3
2.1	Polykarbonaatti (PC).....	3
2.2	Akryylinitriili/butadieeni/styreeni – kopolymeeri (ABS)	6
2.3	Polykarbonaatti–Akryylinitriili/butadieeni/styreeni -seos (PC/ABS).....	9
3	REOLOGIA	12
3.1	Reologian peruskäsitteet	13
3.2	Reologiset mittaukset	15
3.2.1	Sulaindeksi	16
3.2.2	Kapillaarireometria	19
3.2.3	Rotaatioreometria.....	21
3.2.4	Dynaamis-mekaaniset – analyysit (DMA).....	22
3.3	Polymeerin ominaisuuksien vaikutus reologisiin ominaisuuksiin	24
3.3.1	Moolimassa ja moolimassajakauma.....	26
3.3.2	Polymeerin haarautuneisuus.....	29
4	RUISKUVALU.....	30
4.1	Reologisten ominaisuuksien vaikutus ruiskuvaluun	32

II KOKEELLINEN OSA

5	TUTKIMUKSEN TAVOITE	35
6	KOKEELLINEN OSUUS.....	38
6.1	Laitteet ja mittausmenetelmät	38
6.2	Materiaalit ja niistä valmistetut kappaleet	38
7	MITTAUKSET	42
7.1	Näytteiden käsittely.....	42
7.2	Esikokeet.....	42
7.3	Kappaleiden valmistus	44
7.4	Sulaindeksi	46
7.5	Ultraäänihitsaus.....	46
7.6	Mekaaniset testit.....	48
8	TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	50
8.1	Esikokeet.....	51
8.1.1	Kyvykkyydesti (Gage R&R)	51
8.1.2	Kuivausajan määrittäminen	51
8.2	Näytesarja 1.....	53
8.2.1	Sulaindeksi	53
8.2.2	Kappaleiden testaus; etu- ja A-kappale.....	56
8.2.3	Kappaleiden testaus; testikappale	62
8.3	Näytesarja 2.....	65
8.3.1	Sulaindeksi	66
8.3.2	Kappaleiden testaus.....	66
9	YHTEENVETO	74

III KIRJALLISUUS

IV LIITTEET

I KIRJALLISUUSOSUUS

1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli tutkia polykarbonaatin (PC) ja polykarbonaatti/akryyliniitriili-butadieeni-styreeni – seoksen (PC/ABS) reologisten ominaisuuksien vaikutusta ruiskuvaluun. Kirjallisuusosuudessa kerrotaan tarkemmin reologiasta ja reologisista mittausmenetelmistä, sekä siitä mitkä polymeerien ominaisuudet vaikuttavat reologiaan ja kuinka tämä vaikutus ilmenee. Kokeellisessa osuudessa reologisista menetelmistä keskitytään sulaindeksiin sekä siihen miten sulaindeksiä arvon perusteella voidaan kertoa tietystä materiaalista valmistettujen kappaleiden ominaisuuksista, kuten visuaalisesta laadusta ja mekaanisista ominaisuuksista. Lisäksi työn tavoitteena oli tutkia kuinka suuri vaikutus eri sulaindeksin arvoilla on ruiskuvalettuihin kappaleisiin. Saatua tuloksia tutkittiin sekä tilastollisilla menetelmillä että vertailemalla mittaus tuloksia keskenään. Näiden avulla saatiin selville eri ominaisuuksien välisiä korrelaatioita sekä sulaindeksin ja sen muutosten vaikutukset kappaleen ominaisuuksiin. Tämän tutkimuksen puitteissa saatiin vastaus moneen kysymykseen ja saadut tulokset ovat hyvää pohjaa mahdollisille jatkotutkimuksille.

Tutkimus tehtiin teollisuudelle ja haluttiin keskittyä heitä kiinnostaviin ilmiöihin sekä siihen kuinka käytössä olevilla menetelmillä voidaan tutkia kyseisiä asioita. Tutkimus rajoitettiin sulaindeksin avulla havaittaviin ominaisuuksiin ja ilmiöihin. Sulaindeksi valittiin siksi, että se on nopea ja käytännössä ainoa mittari raaka-ainetoimittajan ja vastaanottajan välillä valvoa eri raaka-aine erien välistä tasalaatuisuutta. On olemassa reologisia tutkimusmenetelmiä, jotka olisivat informatiivisempia kuin sulaindeksi, kuten kapillaari- ja rotaatioreometrit, mutta kyseisissä työssä mainittuja menetelmiä ei päätetty käyttää.

Aiemmin tehdyissä tutkimuksissa oli tutkittu samojen materiaalien ominaisuuksia muilla materiaalin tutkimusmenetelmillä. Käytettyjä menetelmiä on ollut muun muassa massaspektrometria (MS), geelisuodatuskromatografia (GPC), infrapuna-analyysi (IR) ja differentiaalipyyhkäisykalorimetria (DSC). [1,2,3] Nämä aiemmat tutkimukset toimivat hyvänä taustana nyt tehdylle tutkimukselle.

2 MATERIAALEISTA

Ruiskuvaletulta tuotteelta vaaditaan sekä lujuutta että jäykkyyttä, lisäksi tuotteen ulkonäön ja pinnan täytyy olla vaaditunlaisia ilman näkyviä saumoja ja kuoppia. Nämä saavutetaan silloin, kun sula polymeerimassa pääsee virtaamaan vapaasti muotissa. Tavoitteena on saada mahdollisimman hyvälaatuinen tuote mahdollisimman edullisesti. Tuotantokustannuksien alentaminen vaatii mahdollisimman lyhyttä ruiskuvalun sykliäikää. Polymeerin reologialla on merkitystä kaikkiin näihin vaadittuihin ominaisuuksiin. [4]

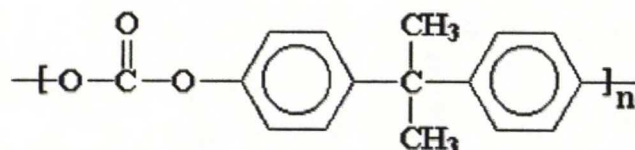
Nykypäivänä on tärkeää päästä mahdollisimman alhaisiin tuotantokustannuksiin. Lyhentämällä sykliäikää saadaan vähennettyä merkittävästi kustannuksia. Lyhyemmin sykliajan etuihin kuuluu valmistettavien kappaleiden suurempi määrä, tällöin myös tarvitaan vähemmän muotteja ja ruiskuvalukoneita, myös tarvittavien työntekijöiden määrä on alhaisempi. Sykliäikää voidaan lyhentää muun muassa valitsemalla materiaali, jonka sulavirtausominaisuudet ovat hyvät. Tämä puolestaan vaatii materiaalin, jolla on alhainen viskositeetti ja on sitä kautta helpompi prosessoida alhaisemmissa lämpötiloissa. [5]

Tässä työssä keskitytään kahteen polymeeriin, polykarbonaattiin (PC) ja polykarbonaatti-akryylnitriili/butadieeni/styreeni – kopolymeerin seokseen (PC/ABS). Materiaalit sekä niiden valmistus ja käyttö on esitelty lyhyesti seuraavassa.

2.1 Polykarbonaatti (PC)

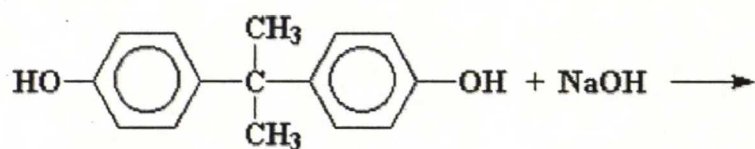
Polykarbonaatti kuuluu polyestereihin ja sen happokomponenttina on hiilihappo.[6] Polykarbonaatti -muovit voidaan jakaa kahteen eri luokkaan, alifaattisiin ja aromaattisiin polykarbonaatteihin. Alifaattisia polykarbonaatteja ei

juurikaan käytetä termoplasteina, mutta niitä voidaan käyttää komonomeereina esimerkiksi aromaattisissa polykarbonaateissa. Yleisin aromaattinen polykarbonaatti on poly(bisfenoli A karbonaatti), josta yleisesti käytetään nimitystä polykarbonaatti (PC). [7] Kuvassa 1 on esitetty polykarbonaatin rakenne.

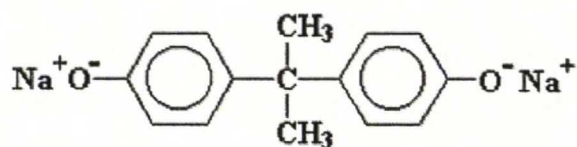


Kuva 1. Polykarbonaatin rakenne [8].

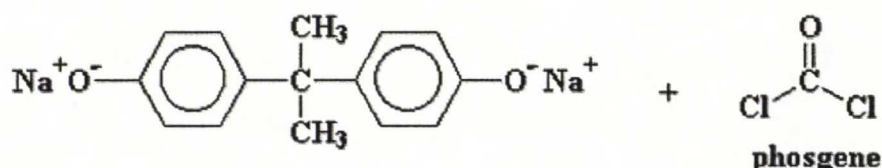
Kaupallisesti PC:ia valmistetaan kahdella eri tavalla. Näistä ensimmäinen tapa on vaihtoesteröinti, jossa bisfenoli A:n annetaan reagoida hiilihapon diesterin kanssa. Toinen valmistustapa on antaa bisfenoli A:n reagoida hiilihapon kloorijohdannaisen fosgeenin kanssa pyridiinin läsnä ollessa. Tällöin pyridiini sitoo muodostuneen kloorivedyn. [6] Ensiksi bisfenoli-A reagoi natriumhydroksidin (NaOH) kanssa muodostaen bisfenoli-A:n natriumsuolan. Tämän jälkeen muodostunut suola reagoi fosgeenin kanssa, jolloin syntyy polykarbonaatti. [8] Polymeroitumisreaktio on esitetty kaaviossa 1.



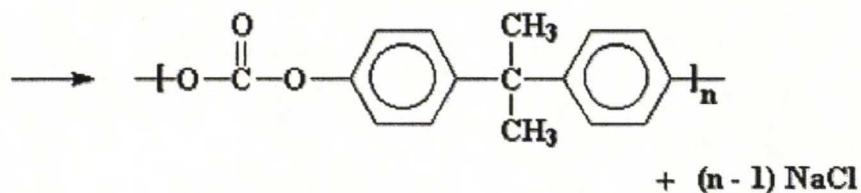
bisphenol A



sodium salt of bisphenol A



phosgene



Kaavio 1. Polykarbonaatin polymeroitumisreaktio [8].

Kaupallisten PC:ien moolimassaskaala on laaja, mutta yleensä käytettyjen PC:ien lukukeskimääräiset moolimassat (M_n) ovat luokkaa 30 000 g/mol.[6,9] Työstettävyys on helpointa moolimassan ollessa välillä 32 000 – 35 000 g/mol. [10]

Verrattuna muihin termoplasteihin polykarbonaatilla on suuri joukko perustavalaatuisia ominaisuuksia. Näitä ominaisuuksia ovat muun muassa läpinäkyvyys, suhteellisen korkea lämmönkestävyys ja lujuus. Lisäksi PC:lla on pieni muottikutistuma. PC on iskutukea materiaali, jonka loveamaton iskulujuus on tunnetuista muoveista korkein. PC:n heikkous on sen herkkyys murtua monissa

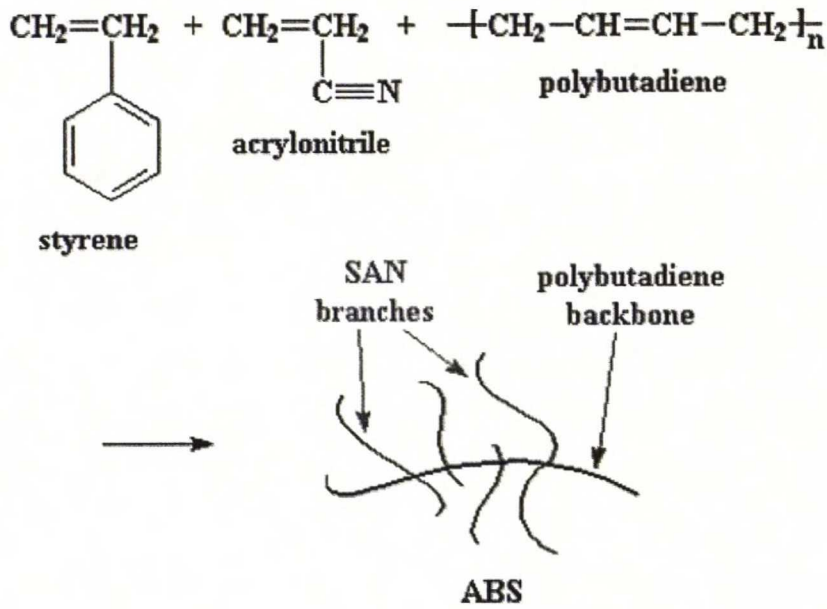
sovellutuksissa. Ilmiö on yleinen kaikkien amorfisten kestopuovien kohdalla, mutta erityisesti PC:n kohdalla. Huonoja puolia ovat ruiskuvalun vaikeus ja iskulujuuden aleneminen seinämänpaksuuden kasvaessa. Perinteisten työstömenetelmien lisäksi PC – kappaleita voidaan sekä hitsata että liimata [11,12]

Kuten muutkin polyesterit, PC on hygroskooppinen. Tämän takia se voi imeä kosteutta itseensä ympäristöstä. Tästä seuraa kemiallinen reaktio veden ja polymeerin välillä, joka aiheuttaa moolimassan alenemista. Kosteuden aiheuttama hajoaminen näkyy sulaan muodostuvina kuplina. Lisäksi liiallinen vesi saattaa aiheuttaa värjäytymistä. Jotta työstöominaisuudet säilyisivät, materiaalin kosteus ei saa ylittää 0,01 %. Tästä johtuen muovimateriaali täytyy kuivata ennen työstöä. [7,10,13]

2.2 Akryyliniiri/butadieeni/styreeni – kopolymeeri (ABS)

ABS – muovia on kahta eri tyyppiä, tyyppiä A ja B. Tyyppi A on akryyliniiriin, butadieenin ja styreenin kopolymeeri. Tyyppi A valmistetaan oksastamalla styreeniä ja akryyliniiriä polybutadieeniin. Tyyppi B on puolestaan monomeerien kopolymeerin seos. Tyyppi B valmistetaan sekoittamalla yhteen butadieeni-akryylikumia ja styreeni-akryyliniirilimuovia. Tyypillisesti ABS-muovissa on 20–30 % akryyliniiriä (AN), 20–30 % butadieenia (BR) ja 40–60 % styreeniä (S). [6]

ABS:n polymerointireaktio on suhteellisen monimutkainen. Polymerointi tapahtuu polymeroimalla styreeniä ja akryyliniiriä polybutadieenin läsnä ollessa. [14] Eräs mahdollinen ABS:n polymeroitumisreaktio on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. ABS:n polymeroitumisreaktio [14]

ABS-muovi on sitkeää, kovaa, vahvaa ja säänkestävää, näiden ominaisuuksien takia sitä käytetään putkissa sekä kappaletuotteissa kuten puhelimien muoviosissa. [6] Lisäksi ABS -muovilla on hyvä iskukestävyys, kohtalaiset mekaaniset ominaisuudet 90 °C lämpötilaan asti ja se on suhteellisen edullista. Huonona puolenä on sen herkkyys valolle. UV-valon kestävyyttä voidaan parantaa oksastamalla styreeni/nitriilikopolymeeria akryylikumiin. Tällöin saadaan aikaan parempi kestävyys ulkokäytössä, vastustuskykyä UV-valon aiheuttamaa kellastumista vastaan ja kestävyyttä ympäristön aiheuttamaa jännityssäröilyä vastaan.[15]

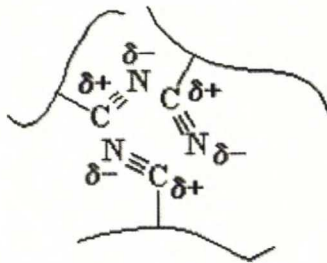
ABS – muovina voidaan valmistaa kolmella eri menetelmällä: emulsio-, suspensio- tai massapolymerisoinnilla. Jokaisella valmistusmenetelmällä saadaan aikaiseksi hiukan erilaisia ominaisuuksia.[15]

Kun tarkoituksena on valmistaa PC/ABS – seosta, valmistetaan ABS mieluiten massapolymerisoinnilla. Tällöin saavutetaan parempi puhtausaste kuin esimerkiksi emulsiopolymerisoinnilla. Tällöin myös saavutetaan hyvä lämmönkesto ja väri. Emulsiopolymerisoinnin seuraukseen polymeeriin jää jäämiä lisä- ja

prosessointiaineista. Emulsiopolymerointi suoritetaan vesiliuoksessa, jolloin tarvitaan lisäaineita tasapainottamaan orgaanista faasia sekä puskureita ylläpitämään tarvittava pH-taso. Nämä ABS:n lisäaineet vaikuttavat seoksessa voimakkaasti ja alentavasti PC -faasin lämpöstabiilisuuteen. Korkeissa prosessointilämpötiloissa ABS:n happo- ja emäsjäämät nopeuttavat PC:n moolimassan alenemista. Massapolymeroinnissa epäpuhtauksien määrä on huomattavasti alhaisempi kuin emulsiopolymeroinnissa ja tämän takia haittavaikutukset ovat vähäisempiä. Massapolymeroidulla ABS:llä korkeammat prosessointilämpötilat ja viipymäajat ovat mahdollisia. [16]

Tärkeimmät ABS:n virtaavuuteen vaikuttavat tekijät ovat komonomeerien styreenin ja akryylnitriilin määrä, styreeni/akryylnitriilikopolymeerin (SAN) moolimassa sekä polybutadieenikumin (BR) määrä. Tutkimuksissa on todettu, että sopiva AN:n määrä SAN:ssä on välillä 25–28 %. Tällöin SAN -faasi on yhteensopivin PC:n kanssa, jolloin saavutetaan parempi kontrolli morfologiassa ja hyvät pitkäaikaiset ominaisuudet. [16]

AN:n nitriliryhmät ovat hyvin polaarisia, jonka takia ne vetävät toisiaan puoleensa. Tällöin nitriliryhmän vastakkaiset varaukset tasapainottavat toisiansa, kuten kuvasta 3 näkyy. Tämä vahva vetovoima pitää ABS -ketjut yhdessä ja siten tekee materiaalista vahvempaa. Myös butadieeni vahvistaa materiaalia. [14]



Kuva 3. Nitriliryhmien varaukset [14].

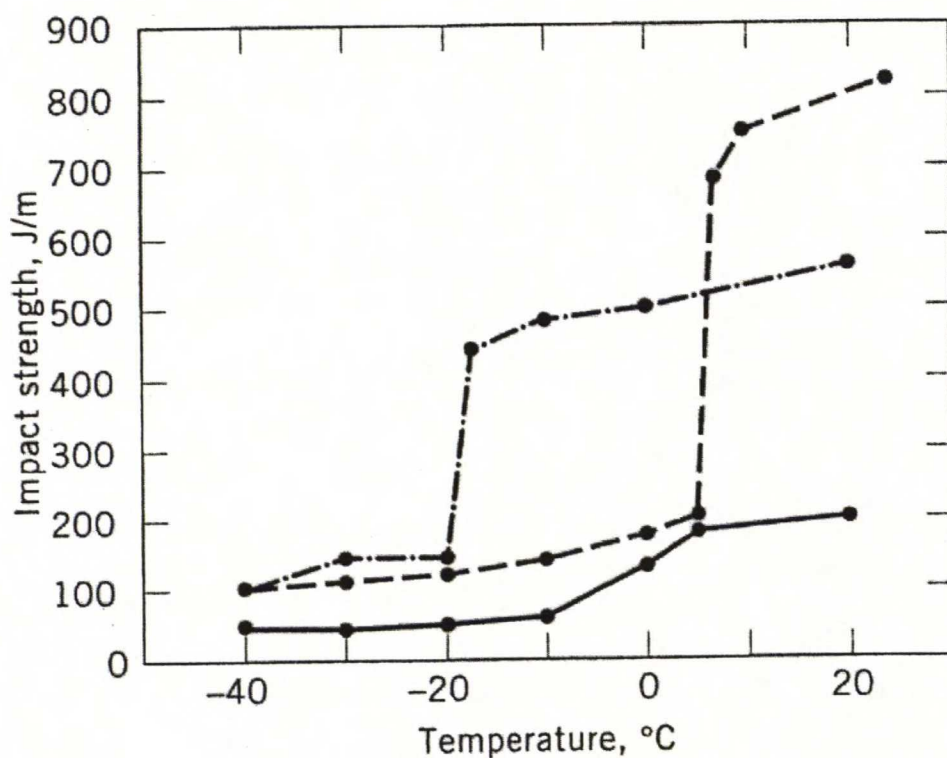
BR:n määrä vaikuttaa suuresti ABS:n sulaviskositeettiin ja lujuuteen. Kun kumin määrä kasvaa ABS -faasissa, normaalisti sekä viskositeetti että lujuus kasvaa, ja

moduuli alenee. ABS -faasin korkeilla kumipitoisuuksilla PC/ABS -seoksen leikkausviskositeetti kasvaa. Kumipitoisuuden vaikutus on suurempi korkeilla leikkausnopeuksilla kuin alhaisemmilla leikkausnopeuksilla. Myös kumityyppi ja dispergoitujen kumipartikkeleiden koko ovat tärkeitä muuttujia. [16]

2.3 Polykarbonaatti–Akryylinitriili/butadieeni/styreeni -seos (PC/ABS)

PC:n työstettävyyttä voidaan parantaa seostamalla sitä ABS:n kanssa. Pienikin lisäys ABS:ä parantaa PC:n työstettävyyttä, lovetta iskulujuutta sekä alentaa perusmateriaalikustannuksia. [17] Muuntelemalla PC:n ja ABS:n suhdetta seoksessa saadaan korostettua eri ominaisuuksia. [18]

Tutkimuksissa on todettu ABS:n läsnäolon laskevan huomattavasti seoksen sulaviskositeettia ja parantavan työstettävyyttä. Kun seos sisältää 20 % ABS:iä, alenee sulaviskositeetti nelin- tai viisinkertaisesti. ABS:n lisäys parantaa myös lovetun iskulujuuden arvoa alhaisissa lämpötiloissa kuvan 4 osoittamalla tavalla.[9]

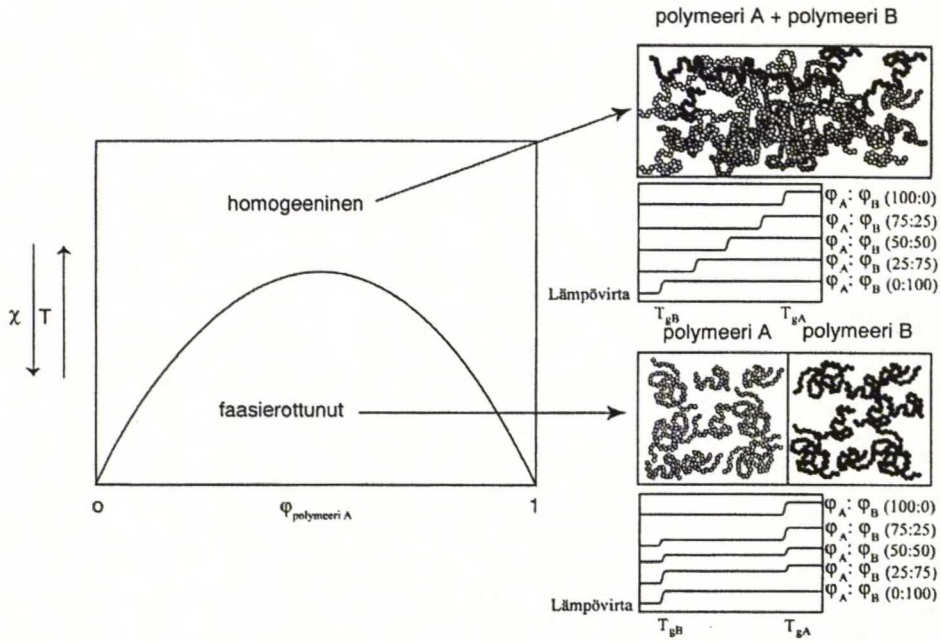


Kuva 4. Izod -iskulujuus lämpötilan funktiona, polykarbonaatti (---), ABS(—) ja PC/ABS -seos (----) [9].

PC:n karbonaattiryhmät ja SAN -matriisin nitriliryhmät sitoutuvat keskenään, jolloin saadaan aikaiseksi seoksen kannalta tarpeellinen sitoutuminen. Optimaalinen sitoutuminen tapahtuu silloin, kun SAN:n akryliniiri pitoisuus on 30 p- %. Käyttämällä kompatibilisaattoria, jotka sisältävät esteriryhmiä kuten esimerkiksi polymetyylimetakrylaattia (PMMA) ja polybuteenitereftalaattia (PBT), voidaan edelleen parantaa näiden kahden faasin välistä sitoutumista. [15]

Tutkittaessa polymeerien seosta termanalyttisillä menetelmillä voidaan havaita faasierottuminen. Tämä näkyy kahtena eri lasiutumislämpötilana, kummallekin polymeerillä on omansa. [18] Polymeerien ollessa täysin sekoittuneita havaittaisiin vain yksi lasiutumislämpötila, joka olisi näiden kahden seoksessa olevan polymeerin lasiutumislämpötilojen välissä. Kuvassa 5 on esitetty kaksi

komponenttisen polymeeriseoksen faasidiagrammi. Kuvassa 6 on esitetty PC/ABS-seoksen pinta, josta näkyy selvästi kaksi polymeerifaasia.



Kuva 5. Kaksi komponenttisen polymeeriseoksen faasidiagrammi [19].



Kuva 6. PC/ABS -seoksen pinta [20].

3 REOLOGIA

Reologia kuvaa aineiden virtausta ja muodonmuutosta kuormituksen alaisena. Reologian avulla voidaan ilmaista voiman, muodonmuutoksen ja ajan keskinäistä riippuvuutta. [21] Reologiassa tutkitaan materiaalien virtausta, jolloin kiteisillä tai osittain kiteisillä polymeereillä reologiset mittaukset suoritetaan polymeerisulille ja amorfisilla polymeereilla mittaukset kohdistuu pääasiassa kumimaisen tasannealueen jälkeiseen virtaukseen. [22]

Lineaarisilla elastisille materiaaleille ja Newtonisille nesteille yksinkertaiset havainnot ovat riittäviä muodostamaan yhtälöitä, jotka kuvaavat käyttäytymistä muodonmuutoksen alaisena. Monimutkaisemmille materiaaleille kuten ei-Newtonisille materiaaleille, joihin polymeerit kuuluvat, vastaavien yhtälöiden kehittäminen on monimutkaista ja hankalaa. Tämä vaatisi useita mittauksia ja tutkimuksia. Nykytieto ei-Newtonisten materiaalien reologiasta perustuu pitkälti empiirisiin tutkimuksiin.[13]

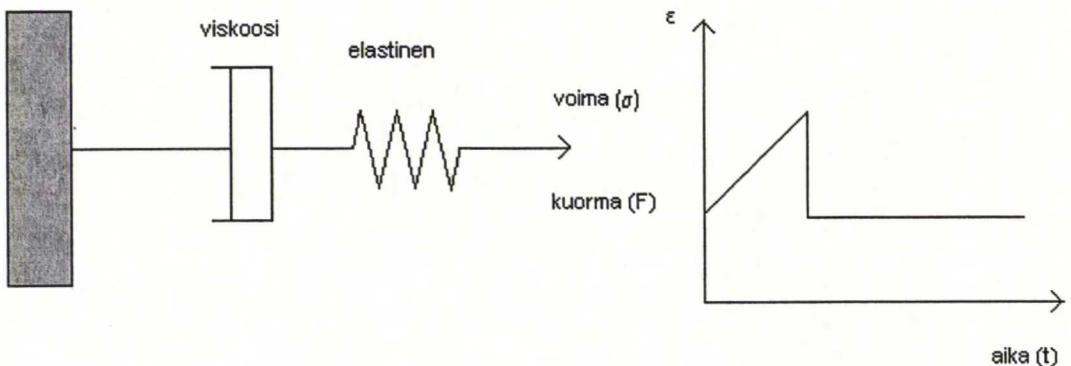
Sulavirtauksen tutkiminen on tärkeää kahdesta syystä. Ensiksi sen avulla saadaan tietoa materiaalin soveltuvuudesta työstettävyyteen; esimerkiksi materiaalin virtaavuudesta muotissa ja sen kyvystä täyttää muotti. Toiseksi virtaus kuvaa tuotteen lopullisia ominaisuuksia, sitä kuinka hyvin ne vastaa toivottuja ominaisuuksia. Tavoitteena on saavuttaa tarvittava homogeenisuus ja vakaa sula työstön aikana. Kuitenkin täysin vakaata tilannetta on mahdoton saavuttaa, koska prosessissa on lukuisia vaikuttavia muuttujia.[13]

Tärkeimmät muovisulan virtaukseen vaikuttavat tekijät ovat lämpötila ja leikkausnopeus eli aika ja muodonmuutoksen suuruus. Näiden lisäksi muovien virtaukseen vaikuttavat polymeerin kemiallinen rakenne, moolimassa ja moolimassajakauma. Voimakkaimmin virtausominaisuuksiin vaikuttavat korkeat moolimassat sekä moolimassajakauman leveys, tutkimalla näitä osa-alueita

saadaan enemmän tietoa kuin muilla menetelmillä. Myös mahdolliset täyteaineet vaikuttavat polymeerin virtausominaisuuksiin.[22]

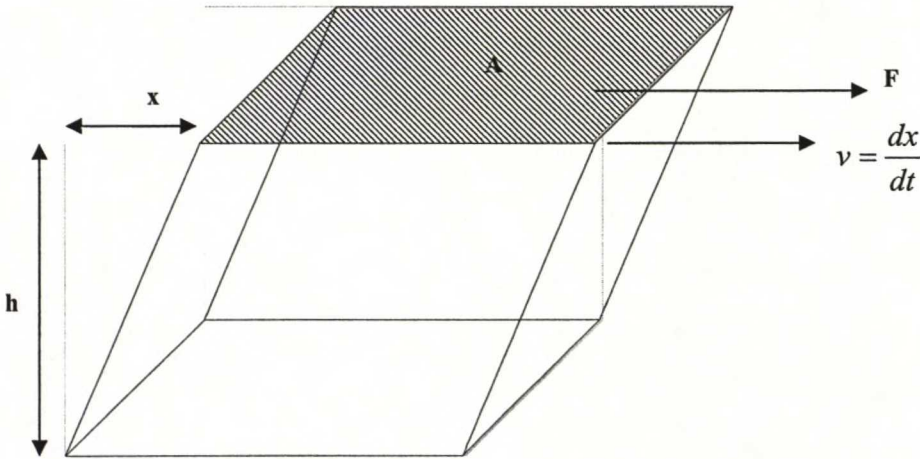
3.1 Reologian peruskäsitteet

Kaikki materiaalit voidaan jakaa reologisen käyttäytymisensä perusteella seuraavasti: viskoosiset materiaalit, elastiset materiaalit ja viskoelastiset materiaalit. Viskositeetilla kuvataan materiaalin kykyä virrata ja elastisuus puolestaan kuvaa materiaalin rakennetta. Ideaalisen viskoottisen materiaalin muodonmuutos tapahtuu irreversiibelisti, kun taas ideaalisen elastisessa materiaalissa muodonmuutos tapahtuu reversiibelisti. Polymeerit kuuluvat viskoelastisiin materiaaleihin. Tällöin materiaali varastoi osan muodonmuutosenergiasta ja loput vapautuu kitkalämpönä. [21] Viskoelastisuutta voidaan kuvata yksinkertaisesti Maxwellin mallilla, joka on esitetty kuvassa 7. Mallin mukaan polymeeriä voidaan kuvata männän ja jousen avulla. Mäntä kuvaa polymeerin viskoosisia ominaisuuksia ja jousi puolestaan elastisia ominaisuuksia. Voiman vaikutuksesta jousi venyy, männän reagoidessa hitaammin voiman vaikutuksesta. Kun voiman vaikutus lakkaa, jousi palautuu ennen voimaa olleeseen tilaansa.



Kuva 7. Muovien viskoelastisuuden Maxwellin malli [23].

Reologian peruskäsitteisiin kuuluu viskositeetti (η), leikkausjännitys (τ) ja leikkausnopeus (γ). Näiden käsitteiden määrittelyssä voidaan käyttää apuna kuvaa 8. Kuvassa on esitetty polymeerin virtaus kahden levyn välissä, joista alempi levy pysyy paikallansa ylemmän levyn liikkuesssa voiman F vaikutuksesta. [24]



Kuva 8. Polymeerin virtaus kahden levyn välissä [24].

Edellä mainitut reologian peruskäsitteet voidaan määrittää seuraavasti. Leikkausjännitys τ (*shear stress*) saadaan voiman F ja levyn pinta-alan A avulla kaavan (1) mukaan. [24]

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Leikkausnopeus (*shear rate*) puolestaan saadaan laskettua levyn nopeuden ja levyjen välisen etäisyyden avulla kaavan (2) osoittamalla tavalla. [24]

$$\gamma' = \frac{v}{h} \quad (2)$$

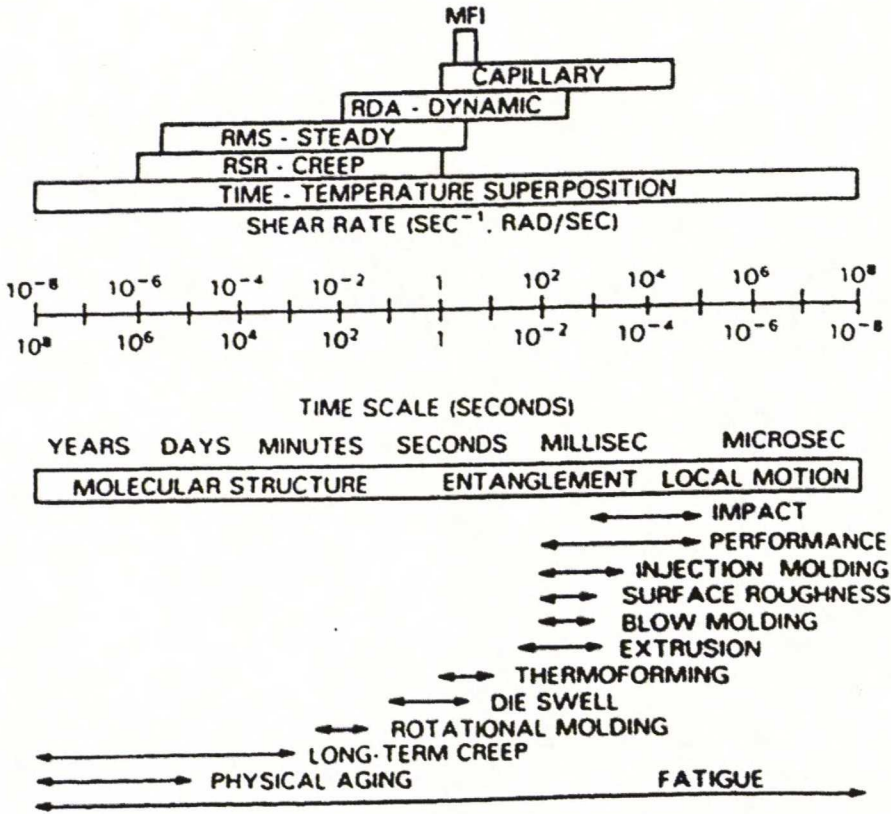
Lisäksi voidaan määrittää leikkausjännityksen kappaleeseen aiheuttama muodonmuutos γ (*shear strain*) kaavan (3) mukaan. [24]

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (3)$$

3.2 Reologiset mittaukset

Polymeerien virtausta voidaan mitata sekä reometreillä että dynaamismekaanisilla analyysilaitteilla. Yleensä mittaus suoritetaan kohdistamalla näytteeseen useimmiten sinimuotoinen jännitys tai venymä, ja mittaamalla tästä kappaleeseen aiheutunut muutos.[21]

Valittaessa sopivaa laitetta reologiseen mittaukseen, valintaan vaikuttavat muun muassa materiaalin ominaisuudet, joita on esimerkiksi viskositeetti, elastisuus ja viskositeetin lämpötilariippuvuus. Näiden lisäksi valintaan vaikuttavat leikkausnopeusalue, jolla mittaus halutaan suorittaa. Tutkittaessa molekyylirakennetta alhaisen leikkausnopeuksien mittauslaitteet soveltuvat hyvin, mutta haluttaessa tutkia työstöolosuhteita tarvitaan korkeammalla leikkausnopeusalueella toimiva mittalaite. Kuvassa 9 on esitetty reologisten mittausten ja työstömenetelmien leikkausnopeusalueet. [22]



Kuva 9. Reologisten mittausten ja työstömenetelmien leikkausnopeusalueet [22].

3.2.1 Sulaindeksi

Sulaindeksiluvun avulla voidaan ilmaista muoviraaka-aineen moolimassan suuruusluokka, muovauksen helppous ja tuotteen lujuus [6]. Käytännössä ruiskuvalettavien polymeerien virtauskäyttäytymistä kuvataan virtausmatkan lisäksi sulaindeksin avulla [12].

Sulaindeksimittaukset soveltuvat erinomaisesti laadunvalvontaan, muttei kovinkaan hyvin prosessien tutkimiseen. Tämä johtuu siitä, että sulaindeksimittauksissa leikkausnopeudet ovat alhaisia, kun taas työstöprosesseissa leikkausnopeudet saattavat nousta kymmenkertaisiksi verrattuna sulaindeksimittauksen leikkausnopeuksiin. [25] Lisäksi

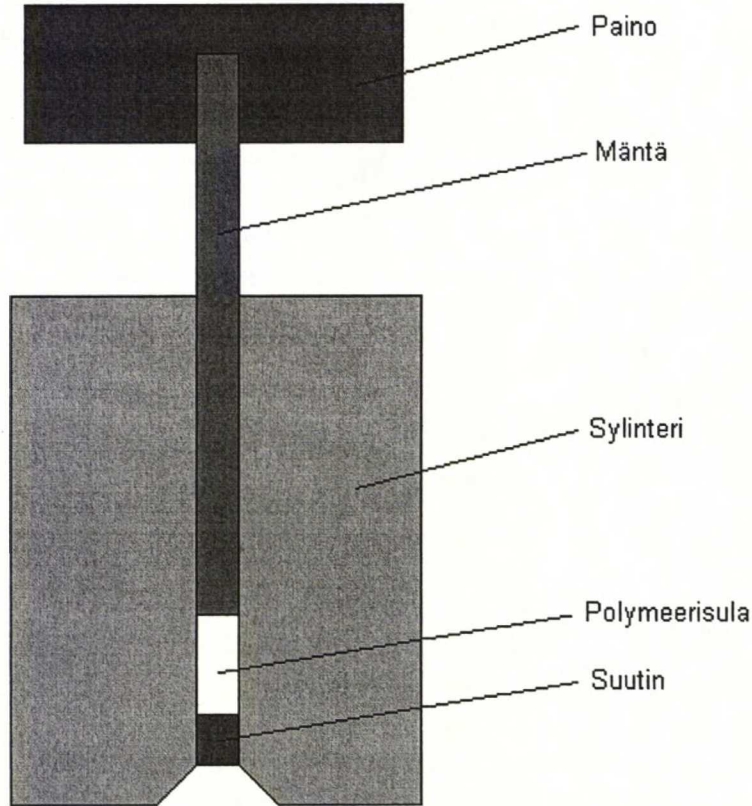
sulaindeksimittauksissa saadaan virtaus vain yhdellä leikkausjännityksellä. Haluttaessa useampia leikkausjännityksiä, joudutaan tekemään useampia mittauksia eri painoilla. Sulaindeksimittauksessa voidaan mitata moolimassajakauman leveys, mittaamalla sulaindeksi kahdella eri painolla ja määrittämällä sulamassavirtasuhde. [22]

Sulaindeksi mittauksen yhteydessä voidaan määrittää myös suutinpaisuma eli *Die Swell* – arvo. Tämä arvo kertoo kyseessä olevan muovin soveltuvuudesta esimerkiksi suulakepuristukseen ja sulakehruuseen. Suutinpaisuma (D.S.) on suuttimen aukon halkaisijan (d_{sp}) suhde ekstrudaatin halkaisijaan (d_e) kaavan (4) mukaan. [25]

$$D.S. = 1 + \frac{d_{sp}}{d_e} \quad (4)$$

Suutinpaisuma ilmiö johtuu viskoelastisen materiaalin pyrkimyksestä palautua takaisin ennen kapillaaria olleeseen muotoon. Ilmiö tulee merkittäväksi sekä leikkauksnopeuksien noustessa että suuttimen pituuden ja halkaisijan välisen suhteen kasvaessa. Lisäksi keskimääräisen moolimassan kasvu, moolimassajakauman leveneminen sekä haarautuneisuuden lisääntyminen kasvattavat suutinpaisumaa. [25]

Sulaindeksilaitte on yksinkertainen versio kapillaarireometristä. Laitteistossa on lämmitettävä sylinteri, mäntä, suutin ja vaihdettava paino. Mitattava muovimateriaali annostellaan sylinteriin, jossa sen annetaan sulaa. Sopiva sulamisaika on yleensä kuusi minuuttia. Kun muovimassa on sulanut, puristetaan se männän ja painon avulla suuttimen läpi. [25] Kuvassa 10 on esitetty sulaindeksilaitteen periaatekuva.



Kuva 10. Sulaindeksilaitteen periaatekuva.

Sulaindeksimittauksessa määritetään sulan muovimassan määrä, joka virtaa suuttimen läpi tietyssä ajassa ja tietyn painon vaikutuksesta. Mittauksessa käytetyn painon suuruus on määritelty standardissa (EN ISO 1133:1999) [27] kuten myös testilämpötila. Sulaindeksi-arvo ilmoittaa kuinka paljon sulaa muovia grammoina virtaa suuttimen läpi 10 minuutin aikana ($\text{g}/10 \text{ min}$) (MFI, *melt flow index*) tai vastaavasti samassa ajassa virranneen muovisulan tilavuus kuutiosenteissa ($\text{cm}^3/10 \text{ min}$) (MVI, *melt volume index*). Automatisoiduista mittauslaitteista saadaan yleensä tuloksena MVI-arvo.

Muoveille sulatiheys on aivan eri kuin kiinteän materiaalin tiheys. Esimerkiksi korkeatiheyksisen polyeteenin (PE-HD) tiheys huoneenlämpötilassa on $0,96 \text{ g/cm}^3$, mutta $190 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa tiheys on $0,75 \text{ g/cm}^3$. Tällöin tiheyden muutos on 22 %. [26] Materiaalin sulatiheys voidaan laskea seuraavasti kaavan (5), kun tunnetaan ekstrudaatin massa, m , ja männän kulkema matka, l . [27]

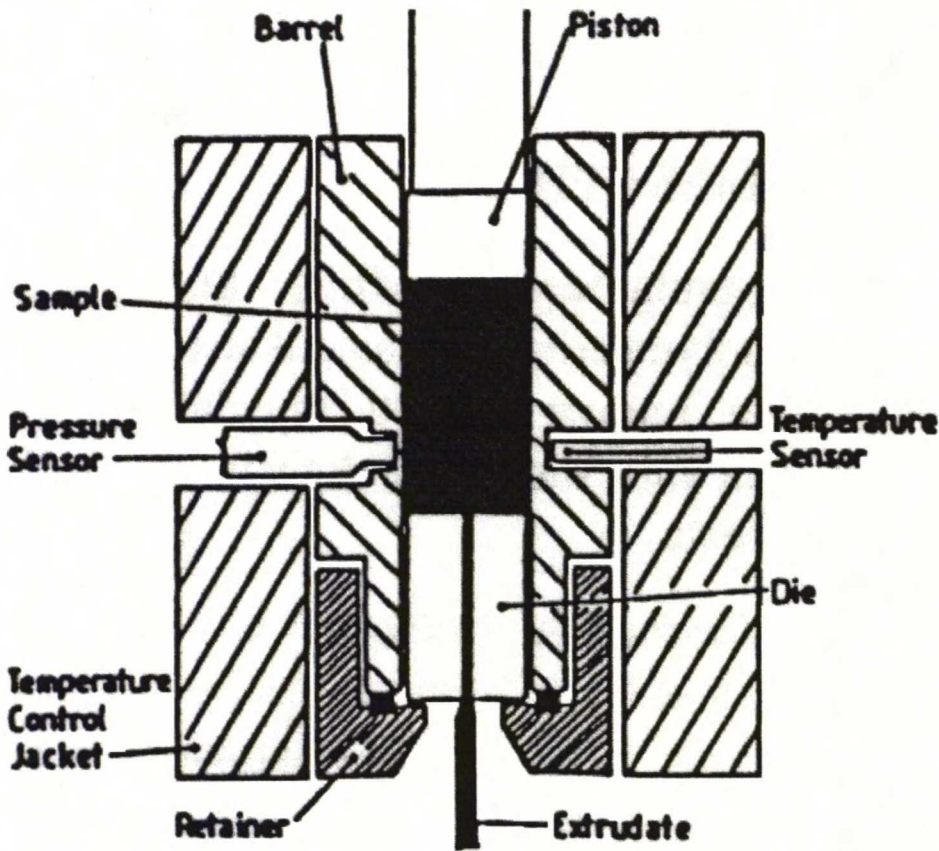
$$\rho = \frac{m}{0,711 \cdot l} \quad (5)$$

MVI-arvo on laskettavissa MFI-arvosta, kun tunnetaan materiaalin sulatiheys ja vastaavasti toisinpäin. MVI- ja MFI-arvojen sekä sulatiheyden (ρ) välinen yhteys on esitetty kaavassa (6).

$$MFI = \rho \cdot MVI \quad (6)$$

3.2.2 Kapillaarireometria

Kapillaarireometrissä polymeerisulaa puristetaan kapillaarin läpi vakionopeudella ja samalla mitataan painetta yhdessä tai useammassa pisteessä kapillaarin sisällä. Mittaus suoritetaan stationääritilassa eli silloin kuin paine on saavuttanut vakioarvon. Polymeerin virtauskäyrä voidaan määrittää leikkausnopeusalueella $50\text{--}10000 \text{ s}^{-1}$ toistamalla mittaus useita kertoja eri leikkausnopeuksilla. [22] Materiaalin virtausmäärä saadaan joko sylinterin nopeuden avulla tai punnitsemalla suuttimesta ulos tuleva ekstrudaatti. [28] Kuvassa 11 on esitetty kapillaarireometrin periaatekuva.



Kuva 11. Kapillaarireometrin periaatekuva [22].

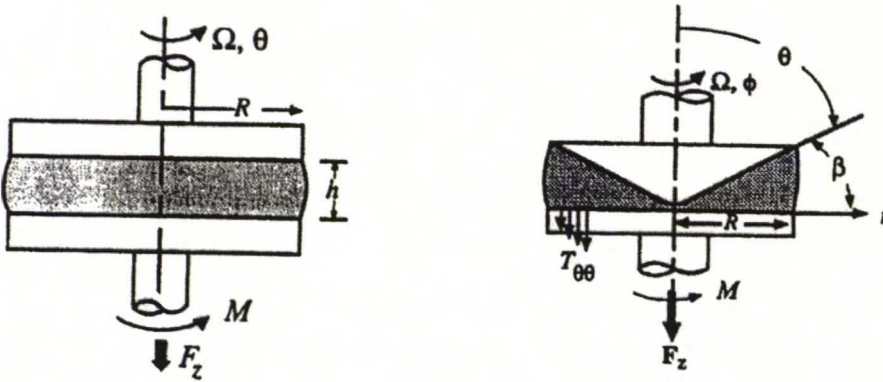
Kapillaarireometrin etu sulaindeksilaitteeseen nähden on sen huomattavasti laajempi leikkausnopeusalue. Kapillaarireometrin avulla voidaan määrittää reologian perusyhtälöiden lisäksi materiaalin viskositeetti toisin kuin sulaindeksin kohdalla. Todellisen viskositeetin määrittämistä varten joudutaan kuitenkin tekemään sekä Bagleyn että Rabinowitschin korjaukset. Bagley-korjaus ottaa huomioon kapillaarin päiden aiheuttaman painehäviön ja Rabinowitsch-korjaus materiaalin Newtonisesta poikkeavan virtauksen. [22]

3.2.3 Rotaatioreometria

Kapillaarireometrillä mitatut tulokset eivät ole herkkiä polymeerin molekyyliarakenteessa oleville pienille eroille, mutta nämä kuitenkin vaikuttavat merkittävästi työstöön ja lopullisen tuotteen mekaanisiin ominaisuuksiin. Rotaatiometrillä näytteeseen saadaan aikaan hyvin pieniä leikkausnopeuksia ja muodonmuutoksia, jolloin voidaan tutkia tarkemmin alhaisen leikkausnopeuden alueita. [22]

Rotaatioreometrejä on kahta eri päätyyppiä, jännitys- sekä venymäohjattu reometri. Ensin mainitussa reometriassa näytteeseen kohdistetaan joko vakio tai dynaamisesti oskilloiva jännitys. Tämä tapahtuu pyörittämällä toista mittapäätä toisen suhteen näytteen ollessa mittapäiden välissä. Venymäohjatussa reometriassa venymää tai leikkausnopeutta säädetään vastaavalla tavalla ja mitataan syntyvää leikkausjännitystä. [22]

Tutkittava muovisula on reometrin mittapäiden välissä. Tavallisin mittausgeometria on levy-levy – geometria, toinen mittausgeometria vaihtoehto on kartio-levy – geometria, jossa kartion kaltevuus on hyvin pieni, noin 1° . [28] Kartio-levy – geometria soveltuu hyvin matala viskoosisille aineille. Mittaukset voidaan suorittaa monella eri lämpötilalla. Mittausgeometriasta riippuu kuinka viskositeetin (η), leikkausnopeuden ($\dot{\gamma}$) ja leikkausjännityksen laskeminen tapahtuu. [22] Kuvassa 12 on esitetty nämä kummatkin mittausgeometrit.

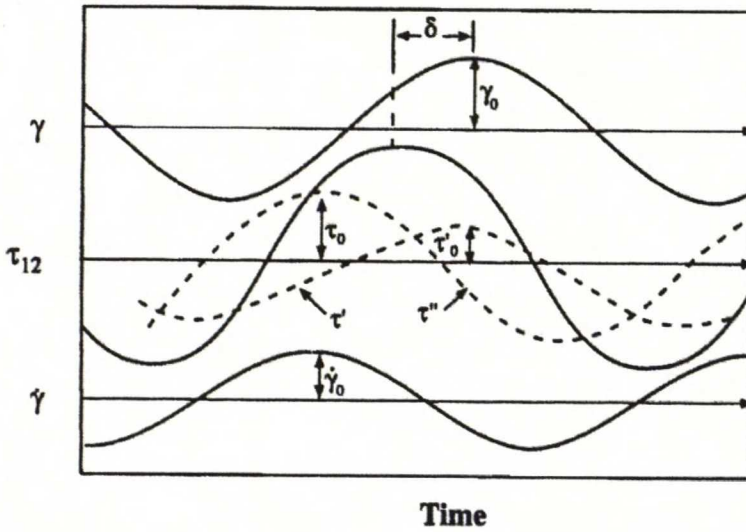


Kuva 12. Rotaatioreometrin levy-levy- ja kartio-levy -geometria [22].

3.2.4 Dynaamis-mekaaniset – analyysit (DMA)

DMA:n avulla voidaan tutkia molekyylien sisäisiä faasimuutoksia lämpötilan funktiona. Lisäksi menetelmän avulla saadaan tutkittua hyvin molekyyliarakenteen ja faasimorfologian vaikutuksia polymeerin fysikaalisiin ominaisuuksiin. DMA on huomattavasti herkempi mittausmenetelmä kuin differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC) tai differentiaalinen termoaalyysi (DTA). [28]

DMA-laitteiden avulla voidaan näytteeseen kohdistaa jännitys tai venymä kahdella eri tavalla, joko aksiaalisella voimalla tai torsiovoiman avulla. Näytteeseen kohdistettu voima ja vaste eivät yleensä ole samassa faasissa, viskoelastisen materiaalin vaste seuraa kuormituksen perässä vaihekulman δ verran. Kuvassa 13 on esitetty viskoelastisen materiaalin vaste, kun siihen on kohdistettu värähtelevä muodonmuutos. [21, 22]



Kuva 13. Viskoelastisen materiaalin vaste [22].

Dynaamisissa mittauksissa saadaan määritettyä varasto- ($G'(\omega)$) ja häviömoduuli ($G''(\omega)$). Näiden avulla voidaan määrittää moduulisuhde ($\tan \delta$), kompleksinen (dynaaminen) moduuli ($G^*(\omega)$) ja kompleksinen (dynaaminen) viskositeetti ($\eta^*(\omega)$). Näiden suureiden määritelmät on esitetty kaavoissa (7)-(9). [22]

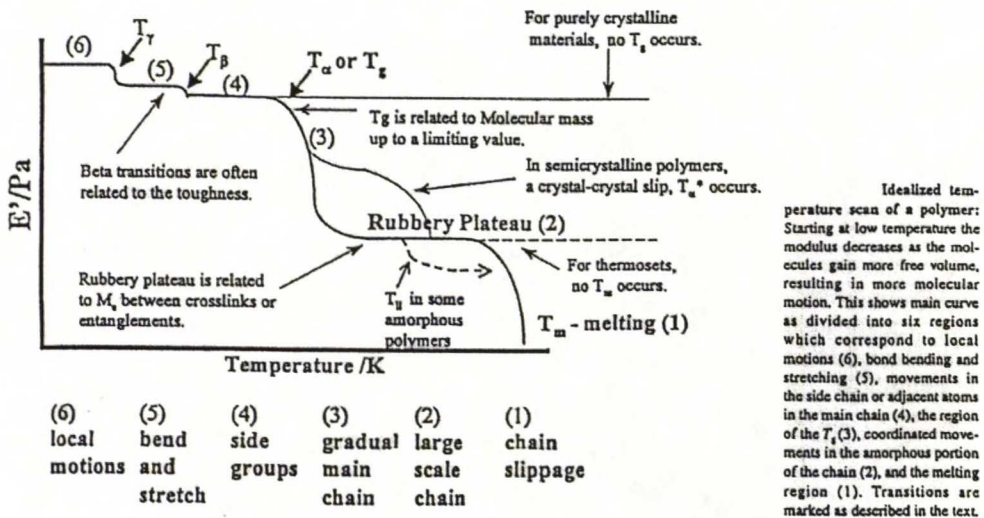
$$\tan \delta = G''(\omega) / G'(\omega) = \text{luovutettutyö} / \text{varastoitutyö} \quad (7)$$

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (8)$$

$$\eta^* = G^*(\omega) / i\omega = (G'(\omega) + iG''(\omega)) / i\omega \quad (9)$$

Varastomoduli eli elastinen moduuli kuvaa materiaalin kykyä varastoida energiaa ja se on suoraan verrannollinen näytteen jousivakioon. Lisäksi varastomoduli antaa informaatiota materiaalin jäykkyydestä jännityksen ja muodonmuutoksen aikana. Riippuen polymeerityypistä, lämpötilasta ja taajuudesta varastomodulin arvo vaihtelee välillä 100 kPa – 100 GPa.

Varastomoduuli on verrannollinen Youngin moduuliin, taivutusmoduuliin, elastisuusmoduuliin ja kappaleen jäykkyyteen. Lisäksi se yleensä kasvaa polymeerin tiheyden ja kiteisyyden kasvaessa. [21] Kuvassa 14 on esitetty polymeerin varastomoduulikäyrässä näkyvät siirtymiset.



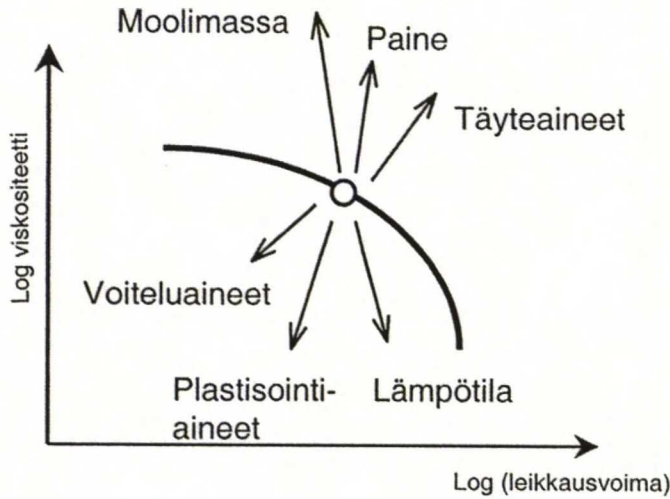
Kuva 14. Polymeerin varastomoduulikäyrässä näkyvät siirtymiset [21].

Dynaaminen häviömoduulin avulla kuvataan energian häviämistä lämpönä ja kitkana lämpötilan funktiona muodonmuutoksen aikana. Häviömoduuli on herkkä erityyppisille molekyyliiliikkeille. Häviömoduuli on verrannollinen vaimennukselle ja se kuvaa myös materiaalin viskoosista käyttäytymistä.[21]

3.3 Polymeerin ominaisuuksien vaikutus reologisiin ominaisuuksiin

Polymeerien reologiset ominaisuudet ovat keskenään lähes samanlaiset. Samankaltaisuus johtuu siitä, että polymeeriketjut ovat pitkiä ja joustavia, eivätkä niiden liikeradat voi leikata viereisiä ketjuja. [22] Polymeerien sulaviskositeettiin vaikuttavat muun muassa seuraavat tekijät: molekyyli rakenne, moolimassa,

moolimassajakauma, lämpötila ja leikkausnopeuden suuruus. [10] Myös materiaalien puhtaudella ja seossuhteella voi olla vaikutus reologiaan [28]. Kuvassa 15 on esitetty sulaviskositeettiin vaikuttavia tekijöitä ja niiden vaikutus sulaviskositeettiin.



Kuva 15. Muovin sulaviskositeettiin vaikuttavia tekijöitä [23].

Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi myös lisäaineistus, massan lämpötila ja kierrätysmateriaalien käyttö vaikuttaa polymeerin reologisiin ominaisuuksiin. Lisäaineet pääsääntöisesti alentavat sulan juoksevuutta ja näin ollen estävät muotin täyttymistä varsinkin ohuissa kohdissa. Käytettäviä lisäaineita ovat esimerkiksi täyteaineet, lujitteet ja palonestoaineet.

Yleensä massan lämpötilaa nostamalla pyritään alentamaan viskositeettia ja materiaalin virtausmatkaa, mutta lämpötilan nosto saattaa myös nopeuttaa polymeerin hajoamista ja hapettumista sekä lisätä muottikutistumaa ja kasvattaa sykliäikää. [12] Tutkimuksissa on todettu polykarbonaatin sulaindeksin nousevan työstön seurauksena eli kierrätysmateriaalin käyttö nostaa materiaalin sulaindeksiä. [30]

Polykarbonaatti on amorfinen polymeeri ja sen lasiutumispiste (T_g) on noin 150°C, mikä on epätavallisen korkea verrattuna muihin vastaaviin termoplasteihin kuten polystyreeniin (PS, $T_g=100\text{ °C}$) ja polyetylenitereftalaattiin (PET, $T_g=69\text{ °C}$). [9] ABS:n lasiutumispiste on noin 103 °C. ABS muodostuu kumimaisesta faasista (PB), joka on dispergoitu jatkuvaan lasimaiseen faasiin (SAN ja PS), kumimaisella faasilla on alhainen lasiutumispiste ($T_g \sim -25\text{ °C}$). PC/ABS seoksen lasiutumispiste riippuu muun muassa seossuhteesta ja polymeerien moolimassasta. [28]

Polykarbonaatista tulee sulaa 220 °C lämpötilassa. Lämpötilan noustessa viskositeetti laskee. Normaali ruiskuvalulämpötila on noin 270 – 315 °C, tällöin PC:n viskositeetti putoaa 1 100 Pas:sta 360 Pas:in, joka on noin viisinkertainen verrattuna PET:n saman moolimassaisen polymeerin viskositeettiin samalla lämpötila-alueella. Koska polykarbonaatin viskositeettia voidaan alentaa vain lämpötilaa nostamalla, rajoittavana tekijänä on polymeerin terminen stabiilisuus. [9]

3.3.1 Moolimassa ja moolimassajakauma

Polymerointimekanismi ja olosuhteet määrittävät millainen moolimassajakauma on. Jakauma voi olla kapea tai leveä, se voi joskus olla jopa bimodaalinen tai multimodaalinen. Sekä keskimääräinen moolimassa että moolimassajakauma vaikuttavat suuresti ruiskuvalettavuuteen ja loppuominaisuuksiin. [13]

Moolimassajakaumalla saattaa olla kriittinen vaikutus ruiskuvalettavuuteen, mutta aihe on niin monimutkainen, ettei siitä ole saatu tarkempaa tietoa. Yleensä vaikutus on samankaltainen, mutta joissain tapauksissa tulokset ovat ristiriitaisia. Moolimassajakauman leveneminen alentaa polyeteenin (PE) ja iskunkestävän styreenin sulaviskositeettia, mutta nostaa ABS:n ja polyvinyylikloridin (PVC) sulaviskositeettia. [13]

Moolimassa on kääntäen verrannollinen sulaindeksiin, sulaindeksin noustessa moolimassa laskee. Moolimassa ja sulaviskositeetti ovat puolestaan suoraan verrannollisia keskenään.[13]

Kun leikkausnopeudet ovat tarpeeksi pieniä, polymeerin viskositeetti saavuttaa tason, jota kutsutaan nollaviskositeetiksi. Nollaviskositeetti on yleensä riippumaton moolimassajakaumasta, mutta riippuu moolimassasta yhtälön (10) mukaisesti. [22, 29] Tätä yhtälöä kutsutaan Mark – Houwinkin yhtälöksi.

$$\eta_0 = K(M_w)^\alpha \quad (10)$$

Yhtälö (10) pätee kriittisen moolimassan (M_c) yläpuolella, tällöin polymeeriketjut ovat tarpeeksi pitkiä kietoutumaan keskenään. Kriittisen moolimassan suuruus vaihtelee suuresti eri polymeereillä, yleensä se kuitenkin on välillä 5 000 – 15 000 g/mol. K ja α ovat vakioita määrätylle polymeeri-liuotin yhdistelmälle. K-arvo on verrannollinen polymeerin moolimassaan, mekaaniseen lujuuteen ja lämmönkestävyyteen sekä polymeerin muovattavuuteen. K-arvon kasvaessa myös edellä mainitut suureet kasvavat ja polymeerin muovattavuus vaikeutuu. Yleensä α :n arvo on 3,4; mutta pitkäketjuhaarautuneille polymeereillä α :n arvo on suurempi.[6,13,22,29]

Moolimassan kasvaessa kasvavat sula- ja liuosviskositeetit vastaavasti. Kokeellisesti on voitu määrittää sisäisen viskositeetin, $[\eta]$, ja painokeskimääräisen moolimassan, M_w , välinen riippuvuus. Tämä riippuvuus on esitetty kaavassa (11), sisäisen viskositeetin yksikkö on ml/g. Sisäinen viskositeetti kuvaa polymeerin kykyä liuotettuna parantaa liuottimen viskositeettia. [9,13]

$$[\eta] = 41,2 \times 10^{-3} \cdot M_w^{0,69} \quad (11)$$

Leikkausnopeuden kasvaessa polymeerien viskositeetti alenee, tätä kutsutaan leikkausohenemaksi. Leveämpi moolimassajakaumaisilla polymeereillä

viskositeetti laskee alhaisemmilla leikkausnopeuksilla kuin polymeereillä, joilla on kapea moolimassajakauma. Työstössä materiaalin virtaus paranee ja lämmönkehitys vähenee leikkausoheneman seurauksena.[29]

Normaalisti ruiskuvalu sovellutuksissa polykarbonaatin sisäinen viskositeetti on väliltä 0,50 – 0,55 dl/g kloroformiin liotettuna 30 °C lämpötilassa, kun $M_w=50000 - 55000$ g/mol ja $M_n=20000 - 24000$ g/mol. Polykarbonaatin mekaaniset ominaisuudet kuten jännityslujuus, iskunkestävyys ja venymä parantuvat huomattavasti, kun polymeerin sisäisen viskositeetin arvo on noin 0,45 dl/g. Sisäisen viskositeetin ollessa 0,6 dl/g tai korkeampi, työstö vaikeutuu huomattavasti.[9] Taulukossa 1 on esitetty viskositeetin arvoja eri moolimassoille. Arvot ovat GE Plastics:n Lexan polykarbonaateille.

Taulukko 1. Lexan muovin moolimassa ja viskositeetti [9].

Laatu	Kuvaus	MFI (g/10min)	η (dl/g)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI
131	Ultrakorkea viskositeetti	3,1	0,629	72 600	28 100	2,58
1881	Erittäin korkea viskositeetti	4,9	0,581	66 100	25 400	2,6
101	Korkea viskositeetti	6,5	0,551	62 000	25 400	2,44
161	Keskikorkea viskositeetti	7,4	0,538	60 600	24 400	2,48
141	Keskiviskositeetti	9,2	0,510	57 000	23 900	2,38
141L	Keskialhainen viskositeetti	11,2	0,493	54 500	22 700	2,40
121	Alhainen viskositeetti	16,2	0,454	49 800	20 400	2,44
HF1110	Korkea virtavuus	20,9	0,434	46 900	18 400	2,55
SP1110	Erinomainen virtavuus	22	0,53	60 000	24 000	2,50
OQ1020	Optinen laatu	78	0,35	35 800	13 900	2,57

MFI = sulaindeksi

η = sisäinen viskositeetti

PDI = polydispersiteetti suhde (M_w / M_n)

3.3.2 Polymeerin haarautuneisuus

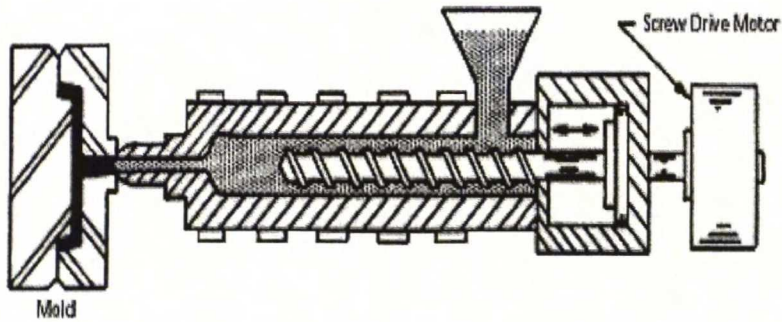
Polymeerissä on yleensä pieni määrä monifunktionaalisia monomeerejä, jotka aiheuttavat haaroittumista. Haarojen lukumäärän ollessa alhainen, nämä parantavat materiaalin sulalujuutta.[9]

Polymeerissä olevien haarojen lukumäärä, pituus, joustavuus ja sijainti vaikuttavat omalta osaltaan reologisiin ominaisuuksiin. Haarautuneilla polymeereillä on pienempi gyraatio- eli pyörähdyssäde, R_g , verrattuna vastaavaan yhtä suuren moolimassan suoraketjuiseen polymeeriin. Pienentynyt R_g alentaa viskositeettia, koska ketjusegmentit ovat kietoutuneet tiukemmin yhteen. Sivuhaarojen vaikutus saattaa olla myös päinvastainen, pitkät sivuhaarat kasvattavat viskositeettia. Jos sivuketjut ovat riittävän pitkiä kietoutuakseen viereisten polymeeriketjujen kanssa, viskositeetti pienillä leikkausnopeuksilla kasvaa. [22]

Lyhyet sivuketjut vaikuttavat viskositeettiin lähinnä alentavasti. Lyhyet ketjut alentavat pyörähdyssädettä, mutta ne ovat liian lyhyitä kietoutumaan keskenään. Tämän seurauksena nollaviskositeetti alenee. Kaikkia haarautuneisuuden vaikutuksia reologisiin ominaisuuksiin ei vielä tunneta.[22]

4 RUISKUVALU

Ruiskuvalun tehtävänä on valmistaa muovigranulaateista tai – jauheesta halutunlainen muotin mallinen kappale. Muoveista kesto- ja kertamuovit sekä elastomeerit soveltuvat ruiskuvaluun. Ruiskuvalun avulla voidaan valmistaa nopeasti ja suhteellisen edullisesti suuria valmistussarjoja. Kuvassa 16 on esitetty ruiskuvalukoneen poikkileikkaus.

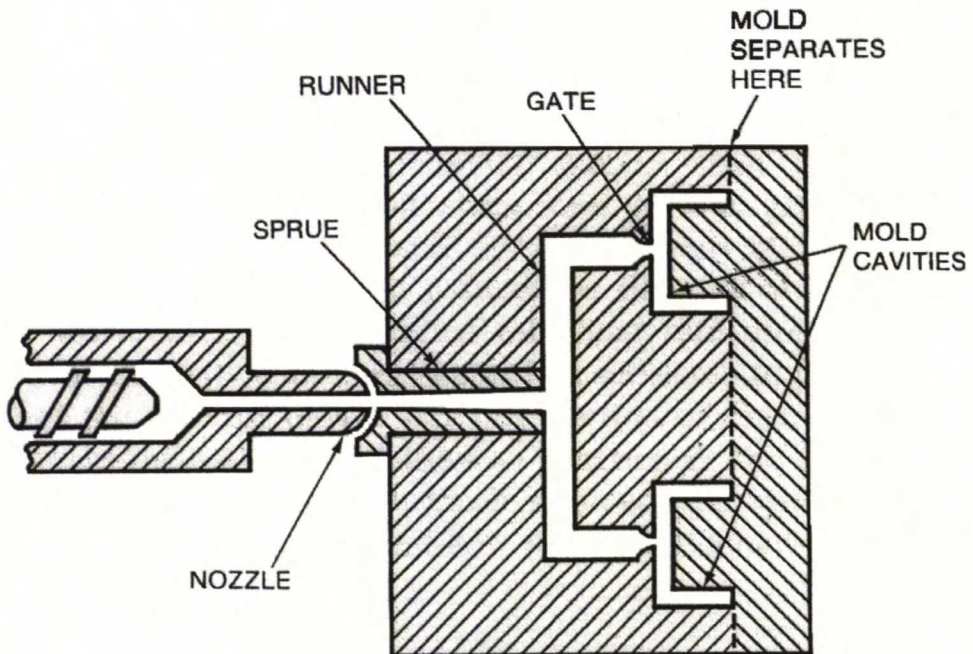


Kuva 16. Ruiskuvalukoneen poikkileikkaus [31].

Ruiskuvalu tapahtuma voidaan lyhyesti jakaa kolmeen osaan. Ensimmäiseksi ruuvi sulattaa ja siirtää muovimassan sylinterin kärkeen. Toisessa vaiheessa muotti sulkeutuu, ruuvi siirtyy eteenpäin ja puristaa sulan muovin muottiin. Viimeisessä vaiheessa muotti aukeaa ja jäähtynyt kappale poistetaan muotista.[6] Muovin plastisointi tapahtuu lämmön ja kitkan avulla. [25] Ruiskuvaluun vaikuttavat parametrit on koottu taulukkoon 2. Kuvassa 17 on esitetty ruiskuvalumuotin poikkileikkaus. [4]

Taulukko 2. Ruiskuvaluun vaikuttavat parametrit [25].

Parametri	Merkitys
Annostus	Materiaalin määrä, joka tarvitaan yksittäisen kappaleen valmistuksen
Annostelunopeus	Materiaalin annostelunopeus koneen kärkeen, samanaikaisesti koneen ruuvi perääntyy
Vastapaine	Ruuvien perääntymistä annosteluvaiheessa vastustava paine
Ruiskutusaine	Materiaalin ruiskutusaine muottiin
Ruiskutusnopeus	Materiaalin ruiskutusnopeus muottiin
Ruiskutusmatka	Todellinen muottiin ruiskutetun materiaalin määrä
Raaka-ainetyyny	Annostus-ruiskutusmatka
Vaihtopaine	Paine, jossa ruiskutusaine muutetaan jälkipaineeksi
Jälkipaine	Ruiskutuksen jälkeen ylläpidettävä paine
Jälkipaineaika	Jälkipaineen vaikutusaika
Jäähdytysaika	Kappaleen muotissa pito aika jälkipaineen jälkeen



Kuva 17. Ruiskuvalumuotin poikkileikkaus [4].

Monissa prosesseissa jäähdytysvaihe saattaa olla jopa 75 % koko ruiskuvalusyklistä. Käytettäessä matala viskoosisia materiaaleja saadaan jäähdytysaikaa vähennettyä. Tämä johtuu pääasiassa siitä, että tällöin ruiskuvalu voidaan suorittaa alemmassa lämpötilassa. Koska leikkausviskositeetti on alempi, voidaan käyttää alhaisempia lämpötiloja ilman, että jouduttaisiin muuttamaan ruiskutusnopeutta tai nostamaan ruiskutuspainetta.[16]

Viskoelastisten materiaalien ominaisuutena on niiden sisäinen lämpeneminen. Tätä ominaisuutta voidaan käyttää hyväksi muovien sulatyöstössä. Materiaalin plastisointiin tarvittava energia voidaan tuoda materiaaliin ruuvien mekaanisena energiana. Tällöin myös on etuna se, että muovin sulaminen voidaan olettaa tapahtuvan sisältäpäin. Tällä tekniikalla on saatu nopeutettua huomattavasti ruiskuvalusykliä ja materiaalin laitteessa oloaikaa. [12]

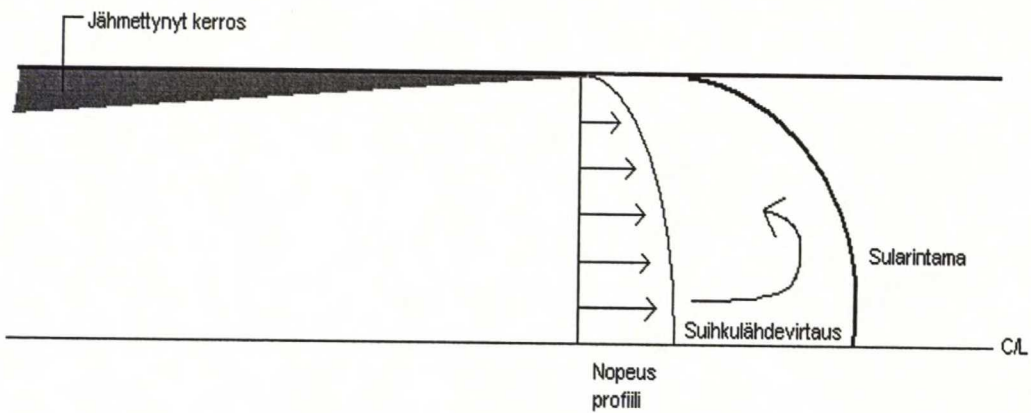
4.1 Reologisten ominaisuuksien vaikutus ruiskuvaluun

Kappaleen mekaaniset ominaisuudet riippuvat polymeerin moolimassasta, ruiskuvalettavuus puolestaan riippuu viskositeetista. Viskositeetti ja moolimassa ovat suoraan verrannollisia toisiinsa, moolimassan ollessa alhainen myös viskositeetti on alhainen. Viskositeetti on myös riippuvainen työstölämpötilasta, lämpötilan noustessa viskositeetti alenee ja näin ollen polymeeri virtaa paremmin. Alhainen viskositeetti on tärkeä työstön leikkausnopeuksilla, mutta joskus valmiin kappaleen mekaaniset ominaisuudet vaativat korkeampaa moolimassaa. Tällöin alhainen viskositeetti saavutetaan työstön leikkausnopeuksilla, kun moolimassajakauma on leveä. Ruiskuvalettavan polymeerin viskositeetin pitää olla niin pieni, että muovisula täyttää kaikki muotin onkalot ja kolot. [12]

Polymeerin viskositeetin aleneminen leikkausnopeuden kasvaessa voidaan selittää seuraavasti, polymeerimolekyylit alkavat orientoitua virtauksen suuntaisesti leikkausnopeuden kasvaessa ja tällöin polymeerien kietoutuminen vähenee, jonka seurauksena viskositeetti alenee. Polymeerin viskositeettia alentaa myös

polymeerin pilkkoutuminen ruiskuvaluprosessissa olevien leikkausvoimien vaikutuksesta. Kun ketjut ovat lyhyempiä, polymeerin virtaavuus paranee.

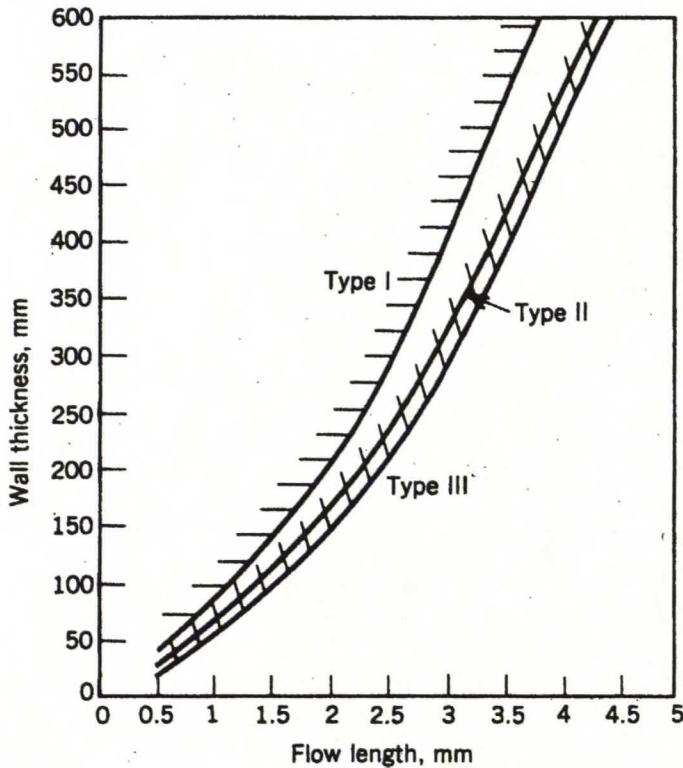
Virtauskanavan virtausnopeusprofiilin muoto johtuu siitä, että muovisula tarttuu kiinni virtauskanavan pintaan, jolloin muodostuu virtaamaton pintakerros. Virtauskanavan keskellä leikkausnopeudet kasvavat, jolloin viskositeetti alenee, ja virtausnopeus kasvaa. Tämän takia ruiskuvalukappaleet täyttyvät niin sanotulla suihkulähdeperiaatteella. Ensiksi muottiin tullut materiaali tarttuu virtauskanavien seinämiin pintamateriaaliksi ja viimeisenä tullut materiaali virtaa kauemmaksi muotissa.[12] Lisäksi sulan keskellä on korkeampi lämpötila, jonka seurauksena viskositeetti myös alenee. Näistä seuraa, että suurin leikkausnopeus on lähellä keskustaa eikä jähmettyneen kerroksen pinnassa. Kuvassa 18 on esitetty polymeerisulan virtaus muotissa.



Kuva 18. Sulan virtaus muotissa [13].

Viime aikoina on kehitetty PC, jonka virtaavuutta on parannettu mekaanisten ominaisuuksien säilyessä ennallaan. PC:n virtaavuutta on yleensä saatu parannettua käyttämällä haaroittuneita alifaattisia polyestereitä kopolymeerinä. [16] Polymeerin virtausominaisuuksilla on suuri merkitys ruiskuvalussa, hyvin virtaava polymeeri täyttää ruiskuvalumuotin toivotulla tavalla.

Tarve saada lyhennettyä ruiskuvalusykliä sekä valmistaa entistä ohuempi seinämäisiä kappaleita vaatii polymeerin, jonka sulatyöstettävyys on helppoa. Aiemmin käytettiin alhaisen moolimassan lineaarista PC:a, jonka sulaindeksi (MFR) arvo vaihteli välillä 17 – 22 g/10 min. Alhaisen moolimassan PC:n yhtenä ongelmana on kuitenkin sen taipumus jännityssäröillä. Korkeimmilla moolimassoilla saavutetaan paremmat mekaaniset ominaisuudet. [7] Kuvassa 19 on esitetty seinämän paksuuden vaikutus polymeerisulan, tässä tapauksessa polykarbonaatin, virtausmatkaan. [18]



Kuva 19. Seinämän paksuuden vaikutus sulan virtausmatkaan kolmella erityyppisellä PC/ABS:lla. [18]

II KOKEELLINEN OSA

5 TUTKIMUKSEN TAVOITE

Tutkimuksen tavoitteena oli tutkia massatuotannossa käytettävien materiaalien sulaindeksiä ja sen vaihtelun vaikutusta kyseisistä materiaaleista valmistettujen kappaleiden ominaisuuksiin. Tutkimuksissa käytettiin kahta eri polymeeria, polykarbonaattia (PC) ja polykarbonaatti-akryyliniiri/butadieeni/styreeni-seosta (PC/ABS).

Sulaindeksi ei ole paras mahdollinen keino tutkia materiaaleja alhaisen leikkausnopeutensa vuoksi, mutta menetelmä soveltuu tuotannolliseen laadunvalvontaan. Kyseisissä olosuhteissa sulaindeksin mittaus oli ainoa järkevä tutkimusmenetelmä. Sulaindeksin mittaus on nopea ja sen avulla voidaan seurata materiaalien tasalaatuisuutta. Tutkimuksen tavoitteena olikin tutkia voidaanko valmiiden kappaleiden ominaisuuksia ennakoida raaka-aineen sulaindeksin ja sen muutoksen perusteella.

Käytettyjen materiaalien speksiskaala on suhteellisen laaja ja tästä aiheutuvat sulaindeksin muutokset saattavat aiheuttaa ongelmia tuotannossa ja valmiiden kappaleiden ominaisuuksissa. Tämän takia tavoitteena olikin tutkia millaisia vaikutuksia materiaalien sulaindeksin muutoksilla on. Tutkimuksessa tutkittiin kuinka sulaindeksin muutokset vaikuttavat itse prosessointiin, jälkityöstöön sekä kappaleiden mekaanisiin ominaisuuksiin että visuaaliseen laatuun.

Näitä ominaisuuksia tutkittiin kahden eri näytesarjan avulla, joista ensimmäisen näytesarjan sulaindeksin muutokset oli aikaan saatu ruiskuvaluparametreja muuttamalla ja toiseen näytesarjaan oli valittu materiaalit, joilla oli erilaiset sulaindeksin arvot.

Näytesarjan 1 avulla tutkittiin voidaanko materiaalia vahingoittaa työstöllä niin, että seuraukset näkyisivät myös kappaleiden ominaisuuksissa. Näytesarja 2 vastasi todenmukaista tilannetta. Muutokset olivat materiaalista johtuvia, ruiskuvalun ajoparametrien pysyessä vakioina kuten normaalissa tuotannossa tapahtuu.

Ensimmäisessä näytesarjassa tutkittavat kappaleet valmistettiin samasta materiaalista, mutta eri ruiskuvalun parametreilla. Valittujen parametrien oletettiin vaikuttavan eniten kappaleen sulaindeksiin ja tätä kautta tuotteen ominaisuuksiin. Toisessa näytesarjassa tutkittavat kappaleet valmistettiin seitsemästä eri materiaalista, joilla oli alun alkaenkin erilaiset sulaindeksi-arvot. Tässä näytesarjassa ruiskuvalun ajoparametrit pysyivät vakioina.

Kummallakin tavalla valmistetut kappaleet jatkoprosessoitiin ja testattiin samoilla menetelmillä. Tällä tavalla voitiin vertailla saatuja tuloksia ja sitä onko sulaindeksin muutoksella sekä valmistusparametreilla merkitystä lopputuotteen ulkonäköön sekä mekaanisiin ominaisuuksiin. Saatuja tuloksia tutkittiin sekä vertailemalla keskenään että tilastollisilla menetelmillä.

Tutkimuksessa käytetyt kappaleet olivat mittatarkkoja ruiskuvalukappaleita. Kummatkin näytesarjat sisälsivät kaksi erilaista kappaletta, joista käytettiin nimityksiä etu- ja A-kappale. Lisäksi ensimmäisen näytesarjan valmistuksen yhteydessä valmistettiin testikappaleita, joiden avulla tutkittiin muovin liitettävien metalliosien kiinnityskohtien kestävyyttä.

Ensimmäisen näytesarjan ruiskuvalun muuteltaviksi ajoparametreiksi valittiin vastapaine, ruuvin pyörimisnopeus, ruiskutusnopeus ja massan lämpötila. Kaikille muuteltaville parametreille valittiin kolme eri tasoa. Näiksi kolmeksi tasoksi valittiin normaalisti ruiskuvalussa käytetty parametrin arvo sekä mahdolliset minimi- ja maksimiarvot. Neljän parametrin ja näiden kolmen eri arvon erilaisia yhdistelmiä saatiin yhdeksän erilaista jokaisesta materiaalista eli näin ollen saatiin yhteensä 27 erilaista näytettä. Kaikkia saatuja näytteitä ei otettu mukaan

jatkoprosessointiin, vaan näistä valittiin valmiin kappaleen sulaindeksimittauksen perusteella jatkotutkimusten kannalta sopivimmat näytteet.

Toista näytesarjaa varten otettiin tutkimuksiin mukaan kaksi erilaista A-kappaletta ja viisi erilaista etukappaletta. Näistä kappaleista saatiin kymmenen erilaista yhdistelmää.

Kummankin näytesarjan etu- ja A-kappaleet ultraäänihitsattiin yhteen, jonka jälkeen kappale kävi läpi visuaalisen tarkastuksen. Hitsausseaman kestävyyttä tutkittiin sekä vasara- että pudotustestillä. Ensimmäisen näytesarjan testikappaleisiin asennettiin metalliosat, jonka jälkeen metalliosien kiinnityskohdan mekaanista kestävyyttä tutkittiin vetokokeiden avulla.

Eri menetelmillä saatujen mittaustulosten avulla tutkittiin sulaindeksin muutoksien vaikutusta kappaleen ulkonäköön ja kestävyYTEEN. Lisäksi tutkittiin voidaanko parametrien tai olosuhteiden muutoksella vaikuttaa tuotteeseen sekä mitkä tekijät vaikuttavat eniten kappaleen ominaisuuksiin.

6 KOKEELLINEN OSUUS

Kokeellisen osuuden mittaukset suoritettiin Eimo Oyj:n Lahden ja Hollolan tehtailla. Mittauksissa käytetty materiaali oli normaalissa tuotannossa käytettävää muovigranulaattia.

6.1 Laitteet ja mittausmenetelmät

Sulaindeksin mittauksessa käytettävä laite oli Göttfert Melt Indexer Model MP. Ennen mittausta näytteet kuivattiin UT 6060 kiertoilmauunissa. Lisäksi esitutkimuksessa näytteistä mitattiin kosteus Aquatrac -kosteudenmittauslaitteella.

Lisäksi tutkimuksessa käytettiin tuotannossa olevia ruiskuvalu- ja ultraäänihitsauskoneita. Kappaleiden mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin iskuvasaran ja pudotustestin avulla.

6.2 Materiaalit ja niistä valmistetut kappaleet

Tutkittavana oli kaksi eri materiaalia, joista toinen oli polykarbonaatti (PC) ja toinen polykarbonaatti - akryylinitriili/butadieeni/styreeni – seos (PC/ABS). Kumpikin materiaali oli samalta valmistajalta. Polykarbonaattia oli mittauksissa kolmea erilaista, valkoista, sinistä ja punaista. PC/ABS -seosta oli kahta eri laatua, joista toinen oli väriltään harmaata ja toinen mustaa. Kaikkia materiaaleja oli useampaa eri erää. Tutkimuksessa tutkittiin materiaaleja sekä granulaatteina että niistä valmistettuina kappaleina. Kappaleet valmistettiin tuotannossa olevilla ruiskuvalukoneilla.

Kumpaakin näytesarjaa varten valmistettiin etu- ja A-kappaleita sekä ensimmäisessä näytesarjassa testikappaleita. A- ja testikappaleet olivat valmistettu PC/ABS – seoksesta ja etukappale polykarbonaatista. Kappaleista käytettiin seuraavanlaisia tunnuksia: näytesarjan 1 etukappaleen tunnus on W, A-kappaleen A ja testikappaleen tunnus on B. Näytesarjan 2 A-kappaleen tunnus on AC ja etukappaleet on nimetty niiden värin mukaan (sininen = sin, valkoinen = valk ja punainen = pun). Koska saman tunnuksisia näytteitä oli useampia, käytettiin niiden erottamiseksi kirjaintunnusten lisäksi juoksevaa numerointia.

Taulukkoon 3 on koottu eri materiaaleista valmistetut kappaleet ja kyseisten kappaleiden näytesarjojen numerot. Taulukossa 4 on esitetty näytesarjan 1 näytetunnuksia vastaavat ajoparametriyhdistelmät, käytetyt parametri yhdistelmät oli muodostettu Taguchin L9-matriisin avulla.

Taulukko 3. Käytetyt materiaalit.

Materiaali	Näytesarja	Näyte	Kappale
Polykarbonaatti, Sininen	1	W1-W2	Etukappale
	2	sin1	Etukappale
	2	sin2	Etukappale
Polykarbonaatti, valkoinen	2	valk1	Etukappale
	2	valk2	Etukappale
Polykarbonaatti, punainen	2	pun	Etukappale
PC/ABS, harmaa	1	A1-A9	A-kappale
	2	AC1	A-kappale
	2	AC2	A-kappale
PC/ABS, musta	1	B1-B9	Testikappale

Taulukko 4. Näytesarjan 1 näytetunnuksia vastaavat ruiskuvaluparametrit.

Näyte	Vastapaine (bar)	Ruuvien pyörimisnopeus (rpm)	Ruiskutusnopeus (mm/s)	Massan lämpötila (°C)
A1	30	80	120/100/18	280/275/270/260
A2	30	120	135/115/30	285/280/275/265
A3	30	200	150/120/40	290/285/280/270
A4	50	80	135/115/30	290/285/280/270
A5	50	120	150/120/40	280/275/270/260
A6	50	200	120/100/18	285/280/275/265
A7	150	80	150/120/40	285/280/275/265
A8	150	120	120/100/18	290/285/280/270
A9	150	200	135/115/30	280/275/270/260
W1	30	60	100/70/25	310/305/300/290
W2	30	100	135/90/35	315/310/305/295
W3	30	180	150/100/40	320/315/310/300
W4	60	60	135/90/35	320/315/310/300
W5	60	100	150/100/40	310/305/300/290
W6	60	180	100/70/25	315/310/305/295
W7	150	60	150/100/40	315/310/305/295
W8	150	100	100/70/25	320/315/310/300
W9	150	180	135/90/35	310/305/300/290
B1	30	80	120/75/20	270/265/260/255
B2	30	170	135/100/40	275/270/265/260
B3	30	200	150/110/40	280/275/270/265
B4	60	80	135/100/40	280/275/270/265
B5	60	170	150/110/40	270/265/260/255
B6	60	200	120/75/20	275/270/265/260
B7	150	80	150/110/40	275/270/265/260
B8	150	170	120/75/20	280/275/270/265
B9	150	200	135/100/40	270/265/260/255

A = A-kappale, W = etukappale ja B = testikappale

Esitutkimuksena tutkittiin sulaindeksilaitteen kyvykkyyttä sekä sopivaa kuivausaikaa kummallekin materiaalille. Kuivauskokeissa käytetyt materiaalit olivat valkoinen polykarbonaatti, joka oli eri erää kuin kumpikaan varsinaisissa mittauksissa käytetyistä polykarbonaateista sekä PC/ABS, joka oli samaa kuin toinen näytesarjan 2 harmaista materiaaleista.

7 MITTAUKSET

7.1 Näytteiden käsittely

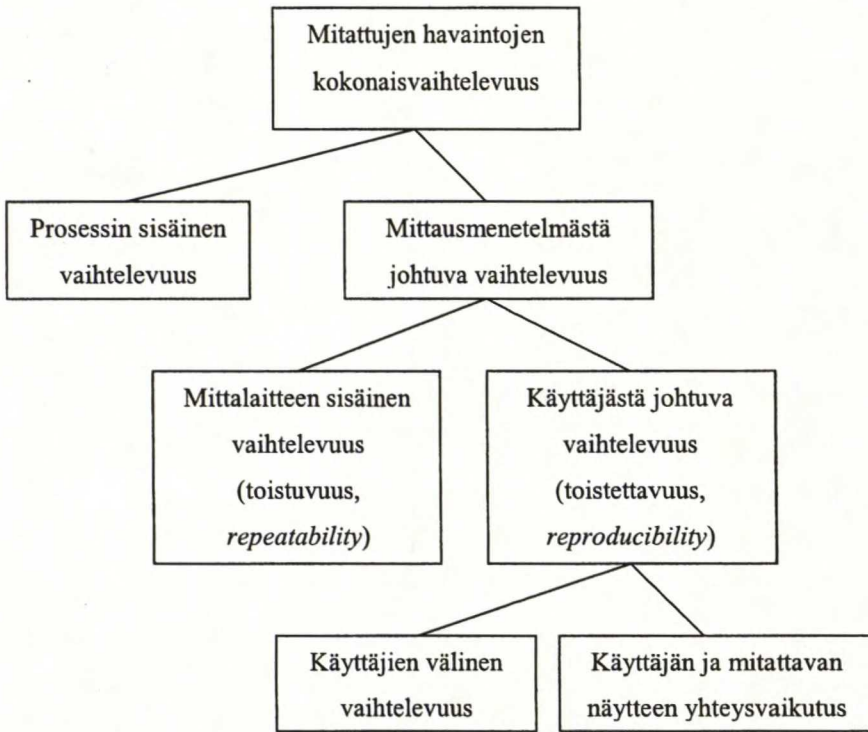
Ennen sulaindeksin mittausta tutkittavaa näytettä kuivattiin tarvittaessa kiertoilmauunissa. Esikokeiden perusteella sopivaksi kuivausajaksi todettiin kaksi tuntia. Kuivauslämpötila PC:lle oli 120 °C ja PC/ABS:lle 110 °C. Kun mitattava näyte oli otettu suoraan tuotannon kuivurista tai ruiskuvalukoneen suppilosta, kuivausta ei tarvittu vaan sulaindeksimittaus voitiin tehdä suoraan. Granulaattien kuivaus tapahtui kangaspusseissa ja pilkottujen kappaleiden kuivaus 500 ml dekantterilasissa.

Ennen kuin kappaleiden sulaindeksi voitiin mitata, kappaleet täytyi pilkkoa pienemmiksi lähelle granulaattirakeen kokoa. Näytesarjan 1 kappaleet rouhittiin tuotannossa käytössä olevalla rouhimella, jossa oli 4 mm seula. Näytesarjan 2 kappaleet oli mitattu aiemmin ja tämän takia kappaleet oli pilkottu käsin sivuleikkureilla.

7.2 Esikokeet

Ennen varsinaisia mittauksia suoritettiin esikokeet. Näihin kokeisiin kuuluivat sulaindeksilaitteen kyvykkyyden testaus sekä materiaalien kuivausajan määrittäminen.

Kyvykkyystesti eli GageR & R – testi kertoo uusittavuuden ja toistettavuuden yhteisvaikutuksen prosentteina toleranssialueesta [32]. Kuvassa 20 on esitetty tekijät, jotka vaikuttavat mittausepävarmuuteen.



Kuva 20. Tekijät, jotka vaikuttavat mittausepävarmuuteen [33].

Kyvykkyystesti suoritettiin mittaamalla kolmen eri näytteen sulaindeksi kolmella toistomittauksella. Saadut tulokset käsiteltiin Minitab-ohjelmalla, jolloin saatiin tieto sulaindeksilaitteella tehtävien mittauksien toistettavuudesta.

Kuivauksen vaikutus kosteuteen mitattiin näytteistä, joita oli kuivattu kiertoilmauunissa eripituisia aikoja. Kuivausajat olivat PC:n tapauksessa 0; 0,5; 1; 2; 3 ja 4 tuntia, PC/ABS:lla olivat samat lukuun ottamatta pisintä kuivausaikaa, joka tällä materiaalilla oli kolme tuntia. Kosteusmittauksen yhteydessä mitattiin myös kyseisten näytteiden sulaindeksit, jolloin saatiin tietoa kosteuden vaikutuksesta näytteen sulaindeksiin sekä määritettyä näytteiden vaatima kuivausaika.

7.3 Kappaleiden valmistus

Tuotannossa valmistettiin näytesarjaa 1 varten kolmea erilaista ruiskuvalukappaletta, joissa vaihdeltiin neljän eri ruiskuvaluparametrin arvoja. Nämä parametrit olivat vastapaine, ruuvin pyörimisnopeus, ruiskutusnopeus ja massan lämpötila. Erilaisia yhdistelmiä oli yhdeksän erilaista.

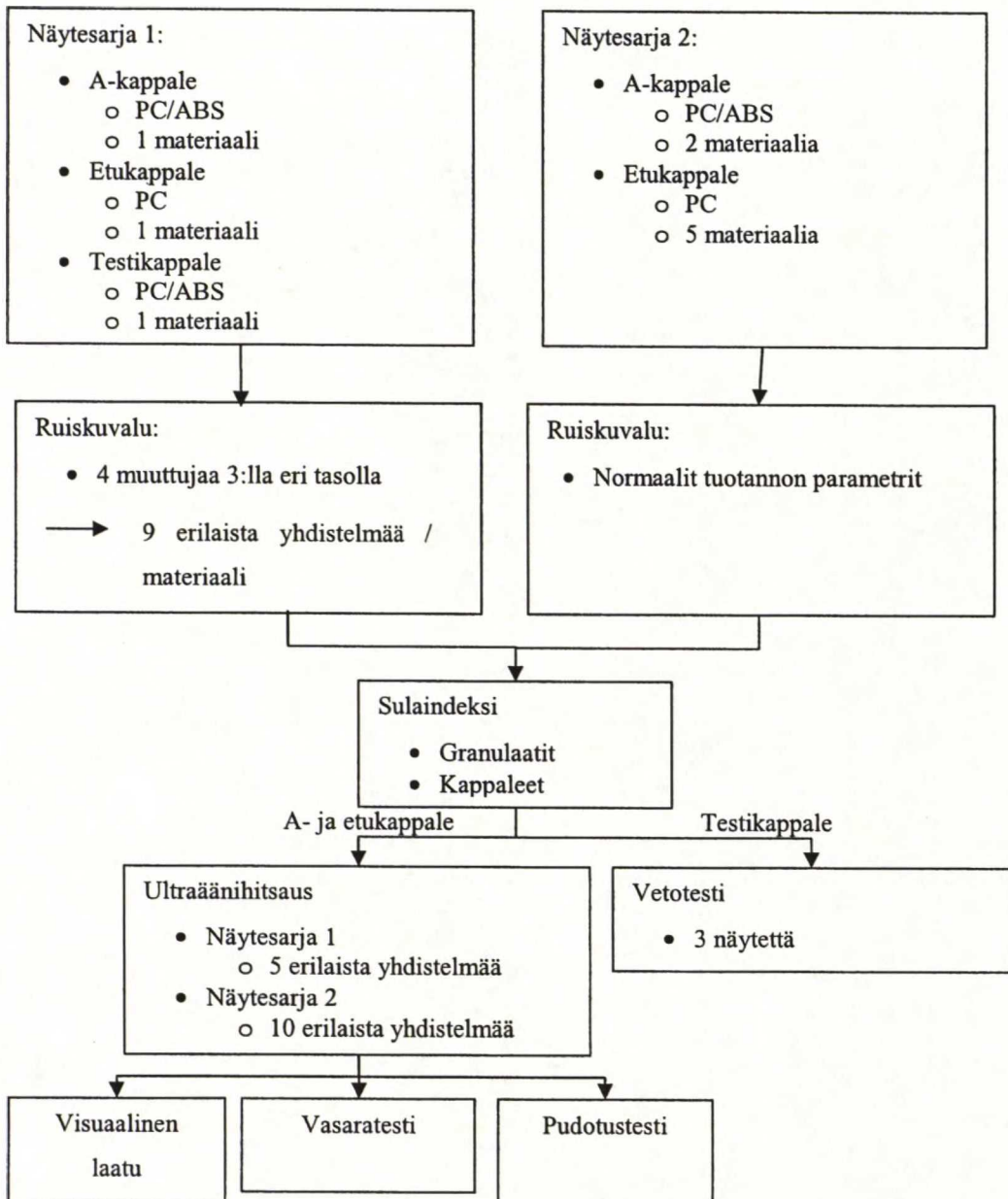
DOE-testin (*Design of experiments*) avulla määritettiin näytesarjan 1 erilaiset parametriyhdistelmät. Testin tarkoituksena on tutkia syy-seuraus suhdetta prosessimuuttujien ja näiden eri arvojen välillä. Testin avulla voidaan löytää ne tekijät, jotka vaikuttavat eniten tuloksiin. Testiä varten oli valittu neljä tekijää, joilla kaikilla oli kolme eri tasoa. Nämä neljä tekijää olivat vastapaine, ruuvin pyörimisnopeus, ruiskutusnopeus ja massan lämpötila. Kolmena tasona oli normaalisti käytetty ruiskuvaluparametrin arvo sekä kaksi muuta parametrin arvoa, joiden oletettiin aiheuttavan eniten materiaalin pilkkoutumista ja näin ollen vaikuttavan sulaindeksiin. Joillekin parametreille normaaliarvo oli alhaisin käytetyistä arvoista, tällaisia parametreja olivat ruiskutusnopeus ja massan lämpötila. Tavoitteena oli saada onnistuneita kappaleita kaikilla eri parametriyhdistelmillä. Muotin täyttyminen kunnolla varmistettiin muuttamalla tarvittaessa annostusta. Kappaleita valmistettiin taulukon 5 mukainen määrä jokaista parametriyhdistelmästä.

Taulukko 5. Näytesarjaa 1 varten valmistetut kappaleet.

Kappale	Määrä (kpl)/parametriyhdistelmä
A-kappale	72
Etukappale	72
Testikappale	48

Kappaleet näytesarjaa 2 varten oli valmistettu tuotannossa normaaleilla ruiskuvalun ajoparametreilla. Kappaleita oli enemmän kuin testauksia varten tarvittiin.

Kaikista valmistetuista kappaleista mitattiin sulaindeksi-arvo ennen mahdollista jatkoprosessointia. Sulaindeksin perusteella valittiin ne näytestarjan 1 kappaleet, joilla tutkimus suoritettiin. Kappaleista etu- ja A-kappaleet ultraäänihitsattiin yhteen. Hitsausseama tarkastettiin visuaalisesti mahdollisten hitsauksessa syntyneiden purseiden varalta. Tarkastuksen jälkeen sauman kestävyyttä tutkittiin vasara- ja pudotustestien avulla. Kuvassa 21 on esitetty selventävä kaavio koejärjestelyistä.



Kuva 21. Koejärjestelyt.

7.4 Sulaindeksi

Sulaindeksimittaukset suoritettiin standardin EN:ISO 1133:1999 ”Muovit. Kestomuovien sulamassavirran (MFR) ja sulatilavuusvirran (MVR) määrittäminen” [27] mukaisesti. Mittaustulokset on ilmoitettu MVI-arvona (*Melt Volume Index*) eli 10 minuutin aikana virranneen polymeerin tilavuutena. Mittauksessa käytetty näytemäärä oli granulaateille $10,0 \pm 0,5$ g ja valmiille kappaleille $8,0 \pm 0,5$ g. Mittauksissa käytetyt näyteparametrit on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Käytetyt mittausparametrit.

Materiaali	T / °C	Paino / kg
PC	300	1,2
PC/ABS	260	5,0

7.5 Ultraäänihitsaus

Ultraäänihitsauksella hitsattiin yhteen A- ja etukappaleet, joista ensiksi mainittu on PC/ABS -seosta ja jälkimmäinen PC:a. Hitsaus suoritettiin nimensä mukaisesti ultraäänien avulla. Ultraäänien vaikutuksesta materiaalit sulavat, tällöin kappaleet tarttuvat yhteen hitsaussaumasta. Hitsaussaumasta tutkittiin visuaalinen laatu ja mekaaninen kestävyys.

Tarkoituksena oli kaikissa tapauksissa tutkia, vaikuttaako sulaindeksin muutos jatkoprosessointiin ja sitä kautta mekaanisiin ominaisuuksiin. Tämän takia näytesarjan 1 testikappaleiksi valittiin sellaiset kappaleet, joilla oli näytesarjan korkein ja matalin sulaindeksi-arvo. Lisäksi valittiin vertailukappaleiksi sellaiset kappaleet, joiden sulaindeksi-arvo oli lähellä näytesarjan keskiarvoa. Näytesarjan 2 kappaleista mekaaniset testit tehtiin kaikille hitsatuille kappaleille.

Taulukossa 7 on esitelty näytesarjan 1 kappaleet, jotka hitsattiin yhteen sekä perustelut miten näihin näyteyhdistelmiin päädyttiin. Samassa taulukossa on myös esitetty hitsauksen jälkeen saatujen yhdistelmien määrät. Vastaavasti taulukossa 8 on näytesarjan 2 kappaleiden lukumäärät. Taulukkoihin on lisätty selvyuden vuoksi myös kummankin kappaleen sulaindeksi arvot.

Taulukko 7. Näytesarjan 1 ultraäänihitsatut kappaleet.

Yhdistelmä	Määritelmä	Kappaleita hitsauksen jälkeen	MVR _A ⁽¹⁾ (cm ³ /10min)	MVR _W ⁽²⁾ (cm ³ /10min)
A6+W7	Referenssi	41	26,5	30,3
A5+W6	Min/min	31	25,6	26,8
A3+W5	Max/max	35	27,2	32,1
A5+W5	Min/max	25	25,6	32,1
A3+W6	Max/min	18	27,2	26,8

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi

⁽²⁾ MVR_W on etukappaleen sulaindeksi

Taulukko 8. Näytesarjan 2 ultraäänihitsattujen kappaleiden lukumäärä.

Yhdistelmä	Kappaleita hitsauksen jälkeen	MVR _A ⁽¹⁾ (cm ³ /10min)	MVR _W ⁽²⁾ (cm ³ /10min)
AC1 + sin1	46	27,7	31,6
AC1 + sin2	47	27,7	38,8
AC1 + valk1	24	27,7	37,0
AC1 + valk2	65	27,7	31,0
AC1 + pun	48	27,7	34,9
AC2 + sin1	48	26,8	31,6
AC2 + sin2	49	26,8	38,8
AC2 + valk1	69	26,8	37,0
AC2 + valk2	10	26,8	31,0
AC2 + pun	48	26,8	34,9

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi

⁽²⁾ MVR_W on etukappaleen sulaindeksi

Saatujen hitsattujen kappaleiden määrä eroaa siitä mikä olisi teoreettisesti mahdollista. Tämä johtuu siitä, että automaattilinja on pitkä ja hitsattavien kappaleiden lukumäärä oli suhteellisen pieni verrattuna määriin, joita linjalla normaalisti hitsataan. Näin ollen kaikki yhteen tarkoitettut kappaleet eivät kohdanneet linjalla halutulla tavalla, vaan saatiin haluttujen yhdistelmien lisäksi myös muita etukappale / A-kappale -yhdistelmiä. Käytettyä linjaa ei ole suunniteltu näin pienten erien tekoon.

7.6 Mekaaniset testit

Tuotannon laadunvalvoja tarkasti kappaleiden visuaalisen laadun ennen mekaanisia testejä. Saaduista kappaleista tutkittiin mekaanisia ominaisuuksia vasara- ja pudotustestien avulla. Näytesarjan 1 jokaista kappaletta oli vasaratestissä 10 kappaletta lukuun ottamatta A3 + W6 – näytteitä, joita oli yhdeksän kappaletta. Loput näytteet menivät pudotustestiin. Näytesarjasta 2 testattiin vasaratestillä noin puolet hitsatuista kappaleista ja loput kappaleista meni pudotustestiin. Testattujen kappaleiden lukumäärä vaihteli 10 kappaleesta 69 kappaleeseen.

Vasaratestissä tutkittavan kappaleen päälle tiputetaan iskuvasara. Vasara osuu hitsaussauman viereen, jolloin seurauksena on sauman murtuminen. Vasaraan kytketty oskilloskooppi rekisteröi iskun. Mittauslaite antoi mekaanista kestävyyttä kuvaavan vertailuluvun.

Pudotustestissä kappaleita pudotetaan tietty kerta määrä, tietyltä korkeudelta. Tämän jälkeen tutkitaan kappaleeseen mahdollisesti aiheutuneet vauriot. Syntyneet vauriot luokitellaan niiden laadun mukaan. Testiä räätälöitiin tähän tutkimukseen sopivaksi, pudotustestiä toistettiin niin kauan, että saatiin aikaan kunnan eroja kappaleiden välillä. Pudotusmäärät olivat samat kummankin näytesarjan kappaleille.

Näytesarjan 1 testikappaleisiin asennettiin metalliosat. Metalliosien vetotestin avulla tutkittiin metalliosien kiinnityskohdan mekaanista kestävyyttä. Metalliosat asennettiin kolmeen eri testikappaleeseen, näiden kappaleiden tunnuksot olivat B2, B4 ja B7. B2 edusti näytesarjan alhaisen sulaindeksin näytettä, B4 puolestaan korkeata sulaindeksiä ja B7 keskitason sulaindeksi arvoa. Vetotestiä varten saatiin kutakin näytettä taulukon 9 mukainen määrä. Jokaisessa testatussa kappaleessa oli kuusi eri metalliosaa.

Taulukko 9. Vetotestattavien testikappaleiden määrä.

Näyte	Kappalemäärä	MVR (cm ³ /10 min)
B2	15	33,0
B4	17	34,9
B7	12	33,6

8 TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Seuraavassa on esitelty kokeellisessa osuudessa tehtyjen mittauksien tuloksia. Mittauksissa tutkittiin materiaalien sulaindeksiä sekä granulaateista että valmiista ruiskuvaletuista kappaleista. Lisäksi mitattiin ultraäänihitsattujen kappaleiden hitsausseamojen sekä kappaleisiin asennettujen metalliosien kiinnityskohdan kestävyyttä erilaisten mekaanisten testien avulla. Mittaukset tehtiin kahdelle eri näytesarjalle, jotka erosivat toisistaan sulaindeksiarvoiltaan sekä tavasta, jolla sulaindeksin muutos oli saatu aikaan.

Näytesarjan 1 avulla oli tarkoitus tutkia, voidaanko hyviä ja speksien rajoissa olevia materiaaleja tuhota liian rajuilla valmistusolosuhteilla. Tätä varten tutkittavat kappaleet oli valmistettu erilaisilla ruiskuvalunparametreilla. Näytesarjan 2 kappaleet edustivat normaaleja tuotannossa olevia kappaleita. Kappaleiden materiaalit oli valittu speksien äärilaidoilta. Tämän näytesarjan avulla oli tarkoitus tutkia kuinka paljon materiaalien vaihtelut vaikuttavat kappaleiden ominaisuuksiin.

Varsinaiset tulokset on jaoteltu kahteen osaan, ensimmäisessä osassa käsitellään näytesarjan 1 tulokset ja toisessa vastaavasta näytesarjan 2 tulokset. Tuloksia tarkasteltiin tilastollisilla menetelmillä, mutta useissa tapauksissa johtuen näytesarjojen pienuudesta ja mittalaitteiden aiheuttamasta hajonnasta kaikki erot eivät olleet tilastollisesti merkittäviä. Tästä johtuen tuloksia tarkasteltiin suuntaa antavina.

8.1 Esikokeet

Ennen varsinaisia mittauksia tehtiin kaksi erilaista esikoetta. Ensiksi mitattiin sulaindeksilaitteen kyvykkyys Gage R&R –testin avulla. Lisäksi tutkittiin mikä on sopiva kuivausajan pituus eri kummallekin materiaalille.

8.1.1 Kyvykkyystesti (Gage R&R)

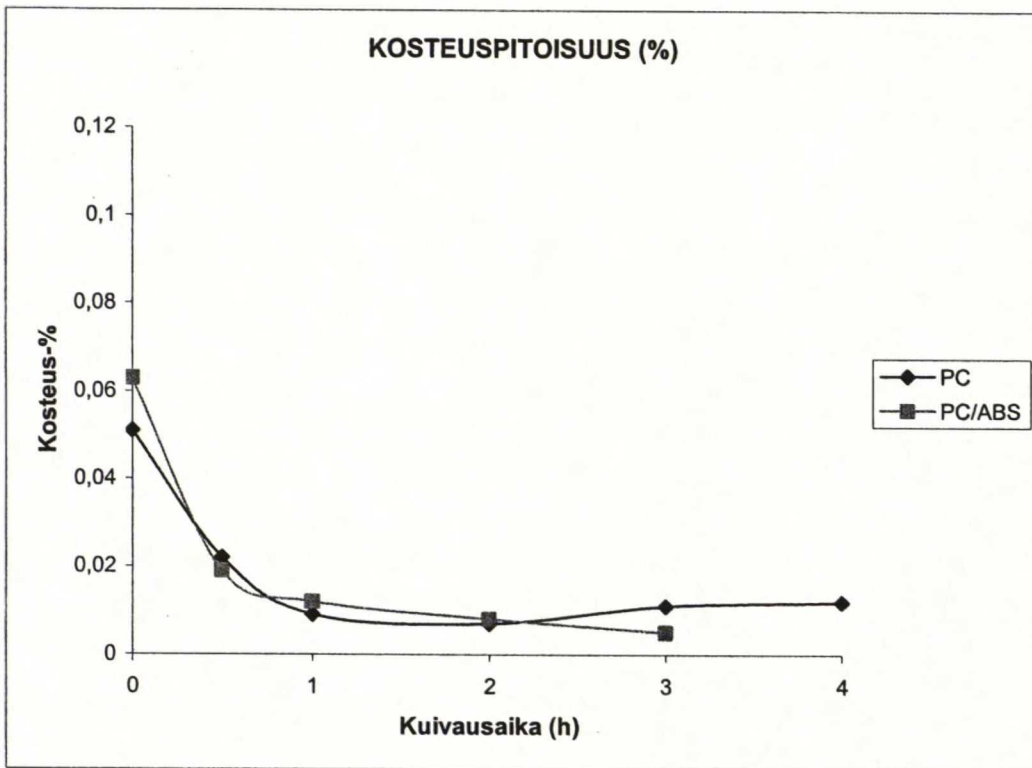
Sulaindeksilaitteelle tehdyn kyvykkyystestin tulokset on esitetty liitteessä 1. Saadut tulokset osoittivat laitteen mittausjärjestelmän kyvykkyys ja sen, että toistotarkkuus oli hyvä. Tuloksista nähdään muun muassa, että suurin tulosten välinen vaihtelu johtuu kappaleiden välisistä eroista eikä mittalaitteesta (Liite 1: *part-to-part* = 85,82 % vs. *Total Gage R&R* = 14,18 %).

8.1.2 Kuivausajan määrittäminen

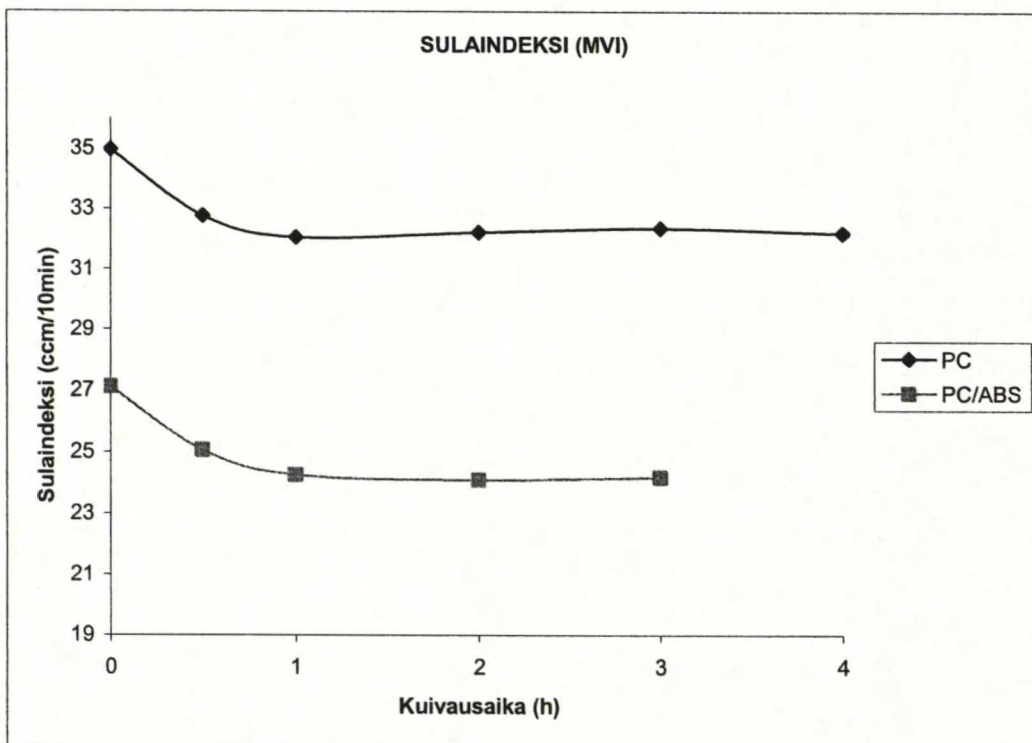
Taulukossa 10 on esitetty saadut mittaustulokset, kosteus on ilmoitettu painoprosentteina. Kuvassa 22 on esitetty näytteen kosteus kuivausajan funktiona ja kuvassa 23 puolestaan sulaindeksi kuivausajan funktiona. Saaduista tuloksista voidaan päätellä, että jo tunnin kuivauksen jälkeen sekä kosteus että sulaindeksi saavuttavat vakioarvon. Varmuuden vuoksi testattavia näytteitä kuivattiin kahden tunnin ajan, tällöin saavutettiin varmasti vaadittava kosteustaso.

Taulukko 10. Kuivausajan vaikutus kosteuteen ja sulaindeksiin.

Materiaali		Kuivausaika (h)					
		0	0,5	1	2	3	4
PC	Kosteus (w-%)	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
	Sulaindeksi (cm ³ /10 min)	35,0	32,8	32,1	32,2	32,4	32,2
PC/ABS	Kosteus (w-%)	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01	-
	Sulaindeksi (cm ³ /10 min)	27,1	25,1	24,3	24,1	24,2	-



Kuva 22. Kosteuspitoisuus kuivausajan funktiona.



Kuva 23. Sulaindeksi kuivausajan funktiona.

8.2 Näytesarja 1

Tässä osiossa käydään läpi näytesarjan 1 tulokset sekä käsitellään saatuja tuloksia tilastollisilla menetelmillä. Ensiksi käsitellään saatuja sulaindeksituloksia ja sitä, mitkä tekijät ovat vaikuttaneet sulaindeksin muutoksiin. Tämän jälkeen tutkitaan kappaleiden mekaanisia ominaisuuksia ja sitä, kuinka sulaindeksin muutokset ovat vaikuttaneet niihin.

8.2.1 Sulaindeksi

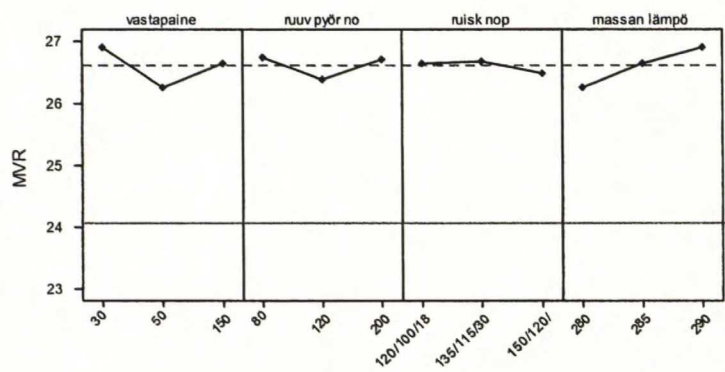
Varsinaisissa mittauksissa mitattiin sulaindeksi sekä granulaateista että valmiista kappaleista. Taulukossa 11 on esitetty näytesarjan 1 sulaindeksit, kappaleiden osalta on ilmoitettu mitattujen sulaindeksien vaihteluväli. Liitteessä 2 on taulukoitu kaikki näytesarjan 1 kappaleiden sulaindeksit.

Taulukko 11. Näytesarjan 1 sulaindeksit.

Näyte	Tunnus	MVR (cm ³ /10min)
Granulaatti	A1-A9	24,2
	W1-W2	26,7
	B1-B9	28,6
A-kappale	A1-A9	25,6–27,2
Etukappale	W1-W2	26,8–32,1
Testikappale	B1-B9	32,6–34,9

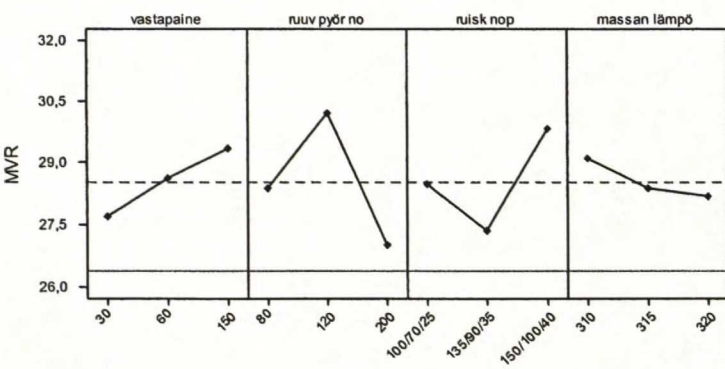
Saaduista tuloksista on myös piirretty Main Effects Plot -kuvaajat (kuvat 24–26), jotka kertovat kuinka valitut ruiskuvaluparametrit vaikuttavat sulaindeksiin. Kuvaajiin on merkitty katkoviivalla näytteiden sulaindeksin keskiarvo, kuvaajien alalaidassa oleva yhtenäinen suora viiva kuvaa kyseisen kappaleen granulaatin sulaindeksiä.

Main Effects Plot - Data Means for MVR



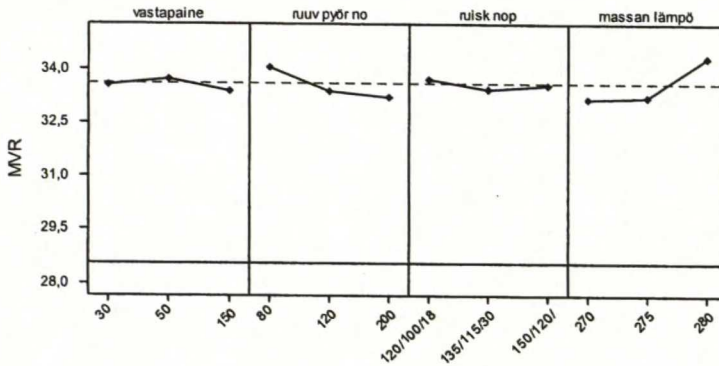
Kuva 24. A-kappale, näytesarja 1; ruiskuvaluparametrien vaikutus sulaindeksiin (PC/ABS-seos).

Main Effects Plot - Data Means for MVR



Kuva 25. Etukappale, näytesarja 1; ruiskuvaluparametrien vaikutus sulaindeksiin (polykarbonaatti).

Main Effects Plot - Data Means for MVR



Kuva 26. Testikappale, ruiskuvaluparametrien vaikutus sulaindeksiin (PC/ABS-seos).

Kuvaajissa vaikuttavimman tekijän kulmakerroin on jyrkin, lisäksi kuvaajan suunta kertoo millainen vaikutus kyseisellä parametrilla on sulaindeksiin. Kuvaajien lineaarisuuden perusteella voidaan tutkia onko sulaindeksin muutos lineaarisesti riippuvainen parametrin muutoksesta. Jos kuvaaja ei ole lineaarinen, sulaindeksin muutos noudattaa korkeamman asteen käyrää.

Jyrkin muutos PC/ABS -seoksesta valmistetuilla kappaleilla, eli A- ja testikappaleilla (kuvat 24 ja 26), on massan lämpötila. Muutoksen erilaisuuden näiden kahden näytteen välillä voidaan selittää osin sillä, että kyseessä on ollut kaksi erilaista PC/ABS -laatua. Testikappaleen valmistukseen käytetyssä seoksessa PC:n määrä on alhaisempi. Tällöin A-kappaleen materiaali on paremmin lämmönkestävää, testikappaleen materiaali on puolestaan juoksevampaa eli sillä on alhaisempi viskositeetti.

Jyrkin muutos etukappaleen kohdalla (kuva 25) on ruuvin pyörimisnopeuden kohdalla, joten tämän voidaan olettaa vaikuttavin tekijä PC:n sulaindeksin muutoksiin. Lisäksi kuvaajista voidaan huomata, että polykarbonaatti on yleisesti

ottaen herkempi muutoksille. Kaikkien parametrien kohdalla polykarbonaatissa tapahtuneet muutokset ovat huomattavasti jyrkempiä kuin PC/ABS-seoksessa.

Verrattaessa näitä kaikkia kolmea kuvaajaa keskenään huomataan, että PC/ABS:stä valmistettujen kappaleiden (kuvat 24 ja 26) sulaindeksin keskiarvon ja vastaavan granulaatin sulaindeksin ero on huomattavasti suurempi kuin PC:stä valmistetuilla kappaleilla (kuva 25). Tästä voidaan päätellä, että PC/ABS on yleisesti ottaen herkempi materiaali työstölle. Eli työstettäessä PC/ABS:n polymeeriketjut pilkkoutuvat helpommin ja materiaalista tulee juoksevampaa, nämä muutokset näkyvät kappaleiden sulaindeksin nousuna. Kuitenkin voidaan huomata, että PC:in voidaan vaikuttaa enemmän ruiskuvaluparametreilla. PC/ABS -seoksen kohdalla sulaindeksin muutokset ovat sen verran pieniä, että selviä eroja ei juuri ollut. Lisäksi PC/ABS seosten väliset sulaindeksierot näyttivät tasoittuvan ruiskuvalun aikana. Tämän takia tässä työssä voidaankin keskittyä pääasiassa PC:n sulaindeksin muutoksien aiheuttamiin vaikutuksiin.

8.2.2 Kappaleiden testaus; etu- ja A-kappale

Ennen mekaanisia testejä kappaleet tarkastettiin visuaalisesti mahdollisten hitsauksessa syntyneiden virheiden varalta. Tarkastuksen suoritti tuotannon laaduntarkastaja. Visuaalisen tarkastuksen tulokset on esitetty taulukossa 12. Suuri hylkäysprosentti selittyy normaalista poikkeavilla valmistusolosuhteilla.

Taulukko 12. Näytesarjan 1 hitsattujen kappaleiden visuaalisen tarkastuksen tulokset.

Näyte	Yhdistelmä	Yhteensä (kpl)	Virheellisiä (kpl)	%	$MVR_A^{(1)}$ (cm ³ /10min)	$MVR_W^{(2)}$ (cm ³ /10min)
A6 + W7	Keskitaso	41	4	9,8	26,5	30,3
A5 + W6	Min/min	31	1	3,2	25,6	26,8
A3 + W5	Max/max	35	4	11,4	27,2	32,1
A5 + W5	Min/max	25	-	0,0	25,6	32,1
A3 + W6	Max/min	18	2	11,1	27,2	26,8

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi

⁽²⁾ MVR_W on etukappaleen sulaindeksi

Sulaindeksin vaikutusta saatuihin visuaalisen tarkastuksen tuloksiin analysoitiin tilastollisella menetelmällä, jota kutsutaan Chi-Square testiksi. Tässä testissä muodostetaan kaksi vastakkaista hypoteesia, joiden todenmukaisuutta tutkitaan. Ensiksi muodostettiin seuraavat hypoteesit.

Nollahypoteesi:

H_0 : näytesarjojen visuaalinen laatu on sama

Vaihtoehtoinen hypoteesi:

H_a : näytesarjojen visuaalisessa laadussa on eroa

Tämän jälkeen hypoteeseja testattiin χ^2 -testillä. Että nollahypoteesi voidaan hyväksyä, täytyy testin p-arvon olla suurempi kuin 0,05. Kaaviossa 2 on esitetty testin tulos.

Chi-Square Test: A6+W7; A5+W6; A3+W5; A5+W5; A3+W6

Expected counts are printed below observed counts

	A6+W7	A5+W6	A3+W5	A5+W5	A3+W6	Total
1	37 37,99	30 28,73	31 32,43	25 23,17	16 16,68	139
2	4 3,01	1 2,27	4 2,57	0 1,83	2 1,32	11
Total	41	31	35	25	18	150

$$\text{Chi-Sq} = 0,026 + 0,056 + 0,063 + 0,145 + 0,028 + 0,328 + 0,713 + 0,800 + 1,833 + 0,350 = 4,344$$

$$\text{DF} = 4, \text{ P-Value} = 0,361$$

5 cells with expected counts less than 5,0

1 – hyväksytyt kappaleet

2 – hylätyt kappaleet

Kaavio 2. Chi Square -testi visuaaliselle laadulle.

χ^2 -testin p-arvo on $0,361 > 0,05$. Tällöin nollahypoteesi voidaan hyväksyä, eli näytteiden visuaalisen laadun välillä ei ole tilastollisesti merkittävää eroa. Tämä tarkoittaa sitä, että ruiskuvalu prosessilla aiheutetuilla sulaindeksin muutoksilla ei ole tässä tapauksessa vaikutusta kappaleen visuaaliseen laatuun.

Tilastollisesti saaduilla tuloksilla ei ollut merkitystä, mutta hylkyprosentti oli huomattavasti suurempi kuin normaalissa tuotannossa. Tämä johtuu siitä, että kyseiset kappaleet oli valmistettu normaalista poikkeavilla parametreilla eikä ultraäänihitsausparametreja oltu optimoitu vastaamaan tällaisia kappaleita. Lisäksi tuloksiin vaikuttaa suhteellisen pieni otos.

Visuaalisen testin jälkeen osa kappaleista meni vasaratestiin. Taulukkoon 13 on koottu mittauksissa saatujen vertailulukujen keskiarvot ja -hajonnat.

Taulukko 13. Vasaratestien näytekohtaiset keskiarvot ja -hajonnat.

Näyte	Isku (keskiarvo)	S.D.	MVR _A ⁽¹⁾ (cm ³ /10min)	MVR _W ⁽²⁾ (cm ³ /10min)
A6 + W7	329,5	45,6	26,5	30,3
A5 + W6	350,1	36,8	25,6	26,8
A3 + W5	337,0	36,9	27,2	32,1
A5 + W5	334,4	20,6	25,6	32,1
A3 + W6	312,8	48,0	27,2	26,8

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi⁽²⁾ MVR_W on etukappaleen sulaindeksi

Kun tarkasteltiin murtunutta hitsaussaumaa, voitin huomata murtuman tapahtuneen PC/ABS-seoksessa. Tämä voitiin huomata siitä, että murtumakohdassa PC-kappaleen pinnalle oli jäänyt PC/ABS:a.

Sulaindeksin vaikutusta tuloksiin testattiin ANOVA (Analysis of Variance) -testillä. Tässäkin testissä muodostettiin kaksi vaihtoehtoista hypoteesia, joiden todenmukaisuutta testattiin. Muodostetut hypoteesit olivat seuraavanlaiset:

Nollahypoteesi: vasaratestissä kappaleiden keskiarvot ovat tilastollisesti samoja

$$H_0: \mu_{A5+W6} = \mu_{A3+W5} = \mu_{A5+W5} = \mu_{A3+W6} = \mu_{A6+W7}$$

Vaihtoehtoinen hypoteesi: vasaratestissä kappaleiden keskiarvot eroavat

$$H_a: \mu_{A5+W6} \neq \mu_{A3+W5} \neq \mu_{A5+W5} \neq \mu_{A3+W6} \neq \mu_{A6+W7}$$

Hypoteesit testattiin ANOVA -testillä, saatu tulos on esitetty kaaviossa 3.

Taulukko 14. Pudotustestin tulokset tietyn pudotusmäärän jälkeen.

Näyte	Määrä kpl	Ehjiä		MVR _A ⁽¹⁾ (cm ³ /10min)	MVR _w ⁽²⁾ (cm ³ /10min)
		kpl	%		
A5 + W6	21	10	47,6	26,5	30,3
A3 + W5	24	4	16,7	25,6	26,8
A5 + W5	15	5	33,3	27,2	32,1
A3 + W6	9	1	11,1	25,6	32,1
A6 + W7	31	3	9,7	27,2	26,8

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi

⁽²⁾ MVR_w on etukappaleen sulaindeksi

Sulaindeksin vaikutusta tuloksiin tutkittiin Chi Square -testin avulla. Muodostetut hypoteesit olivat seuraavat:

Nollahypoteesi:

H_0 : näytteiden kestävyys pudotustestissä on sama

Vaihtoehtoinen hypoteesi:

H_a : näytteiden kestävyydessä pudotustestissä on eroa

Hypoteeseja testattiin χ^2 -testillä. Saatu tulos on esitetty kaaviossa 4.

Chi-Square Test: A5 + W6; A3 + W5; A5 + W5; A3 + W6; A6 + W7

Expected counts are printed below observed counts

	A5 + W6	A3 + W5	A5 + W5	A3 + W6	A6 + W7	Total
1	10 4,83	4 5,52	5 3,45	1 2,07	3 7,13	23
2	11 16,17	20 18,48	10 11,55	8 6,93	28 23,87	77
Total	21	24	15	9	31	100

Chi-Sq = 5,534 + 0,419 + 0,696 + 0,553 + 2,392 +
1,653 + 0,125 + 0,208 + 0,165 + 0,715 = 12,460
DF = 4, P-Value = 0,014
3 cells with expected counts less than 5,0

1 – Hyväksytyt kappaleet

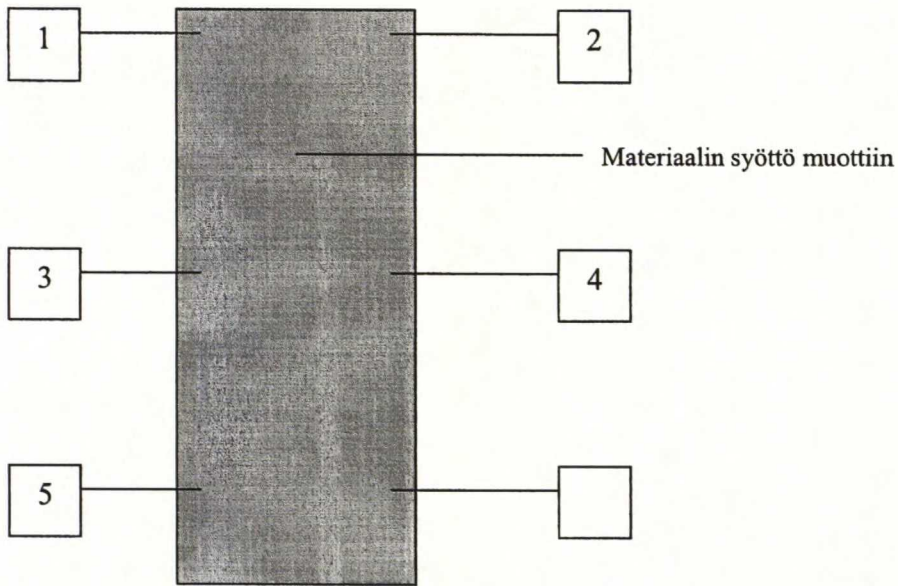
2 – Hylätyt kappaleet

Kaavio 4. Pudotustestin Chi Square -testi.

χ^2 -testin p-arvo on $0,014 < 0,05$. Tämän perusteella nollahypoteesi hylätään, joten näytesarjojen kestävydessä pudotustestissä on tilastollisesti merkittävää eroa. Eli tämän näytesarjan sulaindeksin muutoksilla on vaikutusta pudotustestin tuloksiin. Saadut tulokset viittaavat siihen, että kun PC on juoksevampaa eli sulaindeksi on korkeampi, niin kyseisen kappale on mekaanisesti kestävämpi. Syntynyt lujempi hitsausauma voi johtua siitä, että korkeamman sulaindeksin omaava PC sulaa alhaisemmassa lämpötilassa ja on siten lähempänä PC/ABS:n sulakäyttäytymistä. PC/ABS-seoksesta valmistettujen näytteiden väliset sulaindeksierot olivat sen verran pieniä, ettei vastaavia johtopäätöksiä voida tehdä.

8.2.3 Kappaleiden testaus; testikappale

Ensimmäisessä näytesarjassa tutkittiin myös testikappaleeseen asennettujen metalliosien vetokokeen avulla osan kiinnityskohdan kestävyttä. Jokaiseen testattavaan kappaleeseen oli asennettu kuusi metalliosaa kuvan 27 mukaisesti. Kuvaan on myös merkitty jokaisen metalliosan numero ja materiaalin muotiin syöttökohta. Testikappaleen geometria vaihteli kappaleen eri osissa, mikä vaikutti metalliosan kiinnityskohdan mekaaniseen kestävyteen. Taulukossa 15 on esitetty jokaisen metalliosan vetotestien tuloksien keskiarvo ja -hajonta. Näyte B2 ($MVR = 33,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) edustaa alhaisen sulaindeksin näytettä, B4 ($MVR = 34,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) puolestaan korkeaa sulaindeksiä ja B7 ($MVR = 33,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) näytesarjan keskitason sulaindeksi arvoa.



Kuva 27. Testikappaleeseen asennettujen metalliosien paikat ja numerot sekä materiaalin muottiin syöttökohta.

Taulukko 15. Vetotestin tulokset jokaiselle asennetulle metalliosalle.

Metalliosa	B2 ⁽¹⁾		B4 ⁽²⁾		B7 ⁽³⁾	
	ka.	S.D.	ka.	S.D.	ka.	S.D.
1	367,1	10,2	385,8	9,7	388,7	8,9
2	410,7	5,1	402,9	6,5	397,3	9,6
3	304,8	9,7	300,1	13,7	304,4	8,0
4	297,4	12,5	287,6	10,0	291,4	7,4
5	341,5	5,8	335,8	8,2	336,9	7,4
6	330,8	7,0	322,8	7,2	321,2	7,3
Total	346,5	44,0	339,7	42,7	340,0	41,1

⁽¹⁾ Alhainen MVR, ⁽²⁾ Korkea MVR, ⁽³⁾ Keskitaso MVR

Sulaindeksin vaikutusta vetotestien tuloksiin tutkittiin ANOVA-testin avulla. Testiä varten muodostettiin seuraavat hypoteesit.

Nollahypoteesi: vetotestissä kokeen keskiarvot ovat tilastollisesti samoja

$$H_0: \mu_{B2} = \mu_{B4} = \mu_{B7}$$

Vaihtoehtoinen hypoteesi: vetotestissä kokeiden keskiarvot eroavat

$$H_a: \mu_{B2} \neq \mu_{B4} \neq \mu_{B7}$$

Muodostettuja hypoteeseja testattiin ANOVA-testillä. Kaaviossa 5 on esitetty testin tulokset.

One-way ANOVA: Pull force versus B-sample

Analysis of Variance for Pull_for					
Source	DF	SS	MS	F	P
B-sample	2	226	113	0,05	0,948
Error	15	31450	2097		
Total	17	31675			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
B2	6	347,05	47,12	(-----+-----+-----+-----)
B4	6	339,17	46,26	(-----*-----)
B7	6	339,98	43,93	(-----*-----)
Pooled StDev=45,79				300 325 350 375

Tukey's pair wise comparisons

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0203

Critical value = 3,67

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	B2	B4
B4	-60,7 76,5	
B7	-61,5 75,7	-69,4 67,8

Kaavio 5. Vetotestien ANOVA-testi.

F-testin p-arvo on $0,984 > 0,05$ ja kaikki Tukeyn luottamusvälit sisältävät nollan. Tällöin nollahypoteesi voidaan hyväksyä, joten metalliosien vetokokeessa näytteiden kiinnityskohtien kestävyys välillä ei ole tilastollisesti merkittävää eroa. Näin ollen sulaindeksin muutokset eivät vaikuta saatuihin tuloksiin. Näytteiden sulaindeksin erotus oli sen verran pieni, ettei eroja ei juuri näy. Jos näytteiden sulaindeksit olisivat eronneet enemmän, olisi mahdollisia erojakin syntynyt helpommin.

Tarkasteltaessa mittaustuloksia voidaan huomata, että metalliosan sijainnilla on merkitystä saatuun vetotestitulokseen. Mittaustuloksissa on selvästi huomattavissa saman kappaleen metalliosien välisiä eroja. Kaikissa testatuissa kappaleissa metalliosien välinen järjestys on seuraava: $2 > 1 > 5 > 6 > 3 > 4$, metalliosan 2 kiinnityskohta on kestänyt eniten ja puolestaan metalliosan 4 kiinnityskohta vähiten.

Metalliosien välisiä eroja voidaan selittää johtuvan kiinnityskohdan paikasta suhteessa materiaalin muottiin syöttökohtaan. Parhaimmat mekaaniset ominaisuudet olivat niillä metalliosien kiinnityskohdilla, jotka ovat mahdollisimman lähellä materiaalin syöttökohtaa (metalliosat 1 ja 2), sekä niissä kohdissa minne materiaali pääsee virtaamaan suhteellisen vapaasti. Metalliosien kiinnityskohtien välisiin eroihin vaikuttavat myös yhtymäsaumat, eli kuinka lämpimänä materiaalirintamat pääsevät kohtaamaan toisensa, sekä lisäksi jälkipaine ja ilmaus. Kiinnityskohtiin, jotka ovat lähempänä syöttökohtaa, vaikuttaa jälkipaine kauemmin kuin kauempana oleviin kiinnityskohtiin. Kiinnityskohtien 3 ja 4 alhaisempaa tulosta kohtiin 5 ja 6 verrattuna voidaan selittää kiinnityskohtien 3 ja 4 erilaisella rakenteella kyseessä olevassa testikappaleessa.

8.3 Näytesarja 2

Näytesarjan 2 tehtiin samat testit kuin näytesarjan 1 kappaleille. Tässä näytesarjassa tutkittavat kappaleet olivat etu- ja A-kappaleet. Näiden kappaleiden valmistuksessa käytettiin normaaleja tuotannon ruiskuvaluparametreja, jotka pysyivät vakioina koko ajan. Tämä näytesarja antaa todellisemman kuvan raaka-aine erien välisistä eroista. Lähtökohtana oli, että valitut materiaalit olivat sulaindeksi speksien äärirajoilta.

8.3.1 Sulaindeksi

Näytesarjan näytteillä oli alun perinkin erilaiset sulaindeksin arvot. Näytteiden granulaattien sekä kappaleista mitatut sulaindeksit on esitetty taulukossa 16. Koska PC/ABS-seoksien sulaindeksi arvot ovat lähellä toisiaan, eikä näin ollen voida havaita sulaindeksistä johtuvia eroja, voidaan keskittyä tarkastelemaan PC:stä aiheutuvia muutoksia.

Taulukko 16. Mitatut sulaindeksit.

Näyte	Tunnus	MVR (cm ³ /10min)
Granulaatti	AC1	22,7
	AC2	23,9
	Sin1	27,0
	Sin2	31,8
	Valk1	35,9
	Valk2	29,1
	Pun	31,2
A-kappale	AC1	27,7
	AC2	26,8
Etukappale	Sin1	31,6
	Sin2	38,8
	Valk1	37,0
	Valk2	31,0
	Pun	34,9

8.3.2 Kappaleiden testaus

Hitsattujen kappaleiden visuaalisen tarkastuksen tulokset on esitetty taulukossa 17. Näytesarjassa esiintyneet virheet olivat purseita hitsausaumassa. Kappaleiden hitsaus tapahtui samoilla parametreilla kuin näytesarjan 1 kohdalla.

Taulukko 17. Näytesarjan 2 hitsattujen kappaleiden visuaalisen tarkastuksen tulokset.

Näyte	Yhteensä (kpl)	Virheellisiä (kpl)	%	$MVR_A^{(1)}$ (cm ³ /10min)	$MVR_W^{(2)}$ (cm ³ /10min)
AC1 + sin1	46	22	47,8	27,7	31,6
AC1 + sin2	47	22	46,8	27,7	38,8
AC1 + valk1	24	13	54,2	27,7	37,0
AC1 + valk2	65	36	55,4	27,7	31,0
AC1 + pun	48	22	45,8	27,7	34,9
AC2 + sin1	48	18	37,5	26,8	31,6
AC2 + sin2	49	21	42,9	26,8	38,8
AC2 + valk1	69	34	49,3	26,8	37,0
AC2 + valk2	10	7	70,0	26,8	31,0
AC2 + pun	48	21	43,8	26,8	34,9

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi

⁽²⁾ MVR_W on etukappaleen sulaindeksi

Koska Chi Square -testiin voidaan ottaa vain seitsemän näytettä, valitaan mukaan sellaiset näytteet, jotka edustaa kumpaakin ääripäätä ja loput mukaan mahtuvat näytteet valitaan näiden väliltä. Chi Square -testiin valitut kappaleet on merkitty taulukkoon 17 tummennuksella.

Muodostetaan testiä varten seuraavat tutkittavat hypoteesit:

Nollahypoteesi:

H_0 : näytteiden visuaalinen laatu on sama

Vaihtoehtoinen hypoteesi:

H_a : näytteiden visuaalisessa laadussa on eroa

Muodostetut hypoteesit testattiin χ^2 -testillä. Saadut tulokset on esitetty kaaviossa 6.

Chi-Square Test: AC1+sin2; AC1+valk1; AC1+valk2; AC2+sin1; AC2+sin2; AC2+valk1; AC2+valk2

Expected counts are printed below observed counts

	AC1+sin2	AC1+val1	AC1+val2	AC2+sin1	AC2+sin2	AC2+val1	AC2+val2	Total
GOOD	25	11	29	30	28	35	3	161
	24,25	12,38	33,54	24,77	25,29	35,61	5,16	
SCRAP	22	13	36	18	21	34	7	151
	22,75	11,62	31,46	23,23	23,71	33,39	4,84	
Total	47	24	65	48	49	69	10	312

Chi-Sq = 0,023 + 0,155 + 0,615 + 1,105 + 0,291 + 0,010 + 0,904 +
0,025 + 0,165 + 0,656 + 1,178 + 0,311 + 0,011 + 0,964 = 6,413

DF = 6, P-Value = 0,379

1 cells with expected counts less than 5,

Kaavio 6. Näytesarjan 2 visuaalisen laadun Chi Square -testi.

χ^2 -testin p-arvo on $0,379 > 0,05$. Tällöin nollahypoteesi voidaan hyväksyä, eli tutkittujen näyteparien visuaalisen laadun välillä ei ole tilastollisesti merkittävää ero. Kun verrataan näitä tuloksia näytesarjassa 1 saatuihin tuloksiin, niin havaitaan, että virheellisten osuus kasvoi huomattavasti. Näin ollen korkeilla sulaindeksin arvoilla PC tuottaa purseita ja siten lisää virheellisten kappaleiden määrää huomattavasti.

Visuaalisen tarkastuksen jälkeen osa kappaleista testattiin vasaratestillä kuten ensimmäisen näytesarjankin kohdalla. Saatujen tulosten keskiarvot ja -hajonnat on koottu taulukkoon 18. Kun tutkittiin hitsaussauman murtumiskohtaa, voitiin huomata murtumismekanismin olleen samanlainen kuin näytesarjassa 1 eli murtuminen oli tapahtunut PC/ABS-seoksessa. Muutamissa tapauksissa oli havaittavissa myös PC:n murtumista.

Taulukko 18. Vasaratestin tulokset.

Näyte	Isku (keskiarvo)	S.D.	MVR _A ⁽¹⁾ (cm ³ /10min)	MVR _w ⁽²⁾ (cm ³ /10min)
AC1 + sin1	449,7	57,5	27,7	31,6
AC1 + sin2	438,4	50,6	27,7	38,8
AC1 + valk1	474,6	36,8	27,7	37,0
AC1 + valk2	442,5	44,2	27,7	31,0
AC1 + pun	439,9	44,1	27,7	34,9
AC2 + sin1	447,5	51,6	26,8	31,6
AC2 + sin2	456,1	41,0	26,8	38,8
AC2 + valk1	476,1	46,6	26,8	37,0
AC2 + valk2	460,2	42,6	26,8	31,0
AC2 + pun	468,6	44,4	26,8	34,9

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi

⁽²⁾ MVR_w on etukappaleen sulaindeksi

Sulaindeksin vaikutusta vasaratestin tuloksiin tutkittiin ANOVA-testin avulla. Testi varten muodostettiin seuraavat hypoteesit.

Nollahypoteesi: vasaratestissä kappaleiden tulosten keskiarvot ovat tilastollisesti samoja

$$H_0: \mu_{AC1+pun} = \mu_{AC1+valk} = \dots$$

Vaihtoehtoinen hypoteesi: vasaratestissä kappaleiden tulosten keskiarvot eroavat

$$H_a: \mu_{AC1+pun} \neq \mu_{AC1+valk} \neq \dots$$

Muodostetut hypoteesit testattiin ANOVA-testin avulla. Kaaviossa 7 on esitetty testin tulokset.

One-way ANOVA: force versus sample

Analysis of Variance for force

Source	DF	SS	MS	F	P
sample	9	42803	4756	2,17	0,026
Error	213	467897	2197		
Total	222	510700			

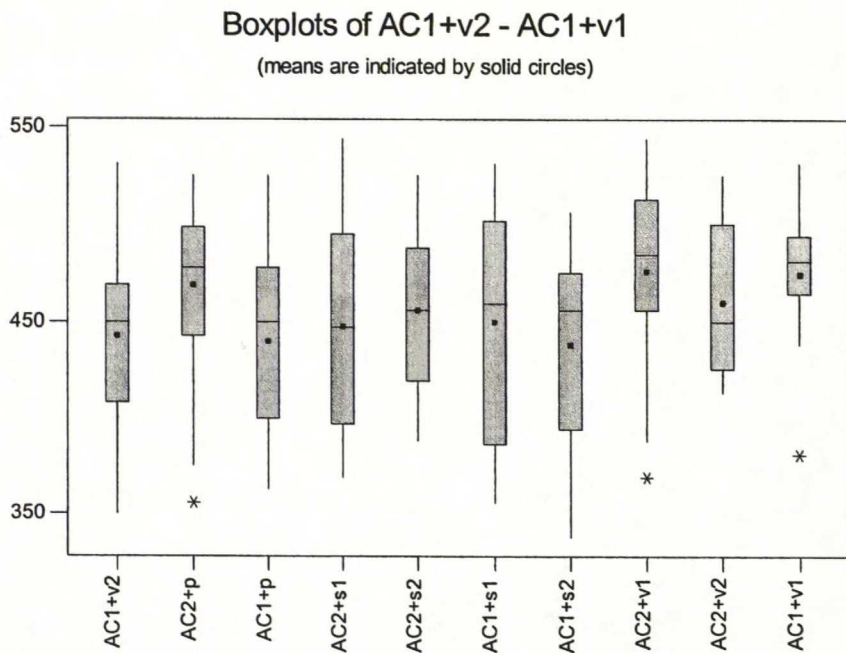
				Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev	
Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+-----	
AC1+p	24	439,92	44,12	(-----*-----)	
AC1+s1	22	449,73	57,54	(-----*-----)	
AC1+s2	23	438,43	50,58	(-----*-----)	
AC1+v1	12	474,58	36,78	(-----*-----)	
AC1+v2	30	442,47	44,20	(-----*-----)	
AC2+p	24	468,63	44,36	(-----*-----)	
AC2+s1	24	447,50	51,58	(-----*-----)	
AC2+s2	25	456,12	40,98	(-----*-----)	
AC2+v1	34	476,12	46,63	(-----*-----)	
AC2+v2	5	460,20	42,55	(-----*-----)	
Pooled StDev = 46,87				425	450 475 500

Tukey's pairwise comparisons
 Family error rate = 0,0500
 Individual error rate = 0,00160
 Critical value = 4,52

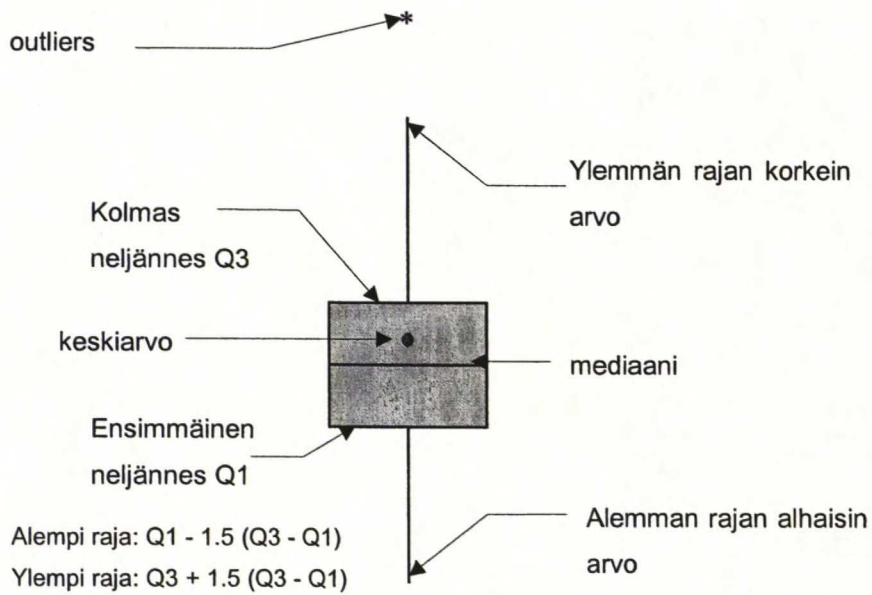
Kaavio 7. Vasaratestin ANOVA-testi.

F-testin p-arvo on $0,0261 < 0,05$. Tällöin nollahypoteesi täytyy hylätä, eli näytteiden välillä on tilastollista eroa. Tässä tapauksessa kombinaatioiden AC2+valk1/AC1+sin2, AC2+valk1/AC1+pun ja AC2+valk1/AC1+valk2 välillä näyttää olevan eroa. Näiden tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että tässä tapauksessa sulaindeksiin muutoksilla olisi vaikutusta vasaratestin tuloksiin. Kun verrataan saatuja tuloksia, voidaan huomata, että kun A-kappale pysyy samana, mutta etukappaleen sulaindeksi muuttuu, syntyy selviä eroja mekaanisissa ominaisuuksissa. Tästä voidaan päätellä korkeilla PC:n sulaindeksiin arvoilla kappaleet hitsautuvat paremmin ja näin ollen mekaaninen kestävyys on parempi.

Yllä esitetyt tulokset on esitetty graafisesti kuvassa 28, lisäksi kuvassa 29 on Box Plot kuvaajan tulkintaa auttava piirros. Box Plot -kuvaajassa 25 % mittaustuloksista on alemman harmaan laatikon alueella ja toiset 25 % ylemmän laatikon alueella. Outliersilla (*) merkityssä näytteellä on tilastollista eroa muihin näytteisiin verrattuna.



Kuva 28. Vasaratestin tilastolliset tulokset graafisesti.



Kuva 29. Box Plot kuvaajan tulkinta.

Loput näytteet testattiin pudotustestin avulla kuten näytesarjassa 1. Saadut pudotustestin tulokset on esitetty taulukossa 19. Pudotusmäärä oli sama kuin näytesarjan 1 testissä.

Taulukko 19. Pudotustestin tulokset.

Näyte	Määrä kpl	Ehjiä		$MVR_A^{(1)}$ (cm ³ /10min)	$MVR_w^{(2)}$ (cm ³ /10min)
		kpl	%		
AC1 + sin1	24	1	4,2	27,7	31,6
AC1 + sin2	24	0	0,0	27,7	38,8
AC1 + valk1	12	0	0,0	27,7	37,0
AC1 + valk2	35	0	0,0	27,7	31,0
AC1 + pun	24	1	4,2	27,7	34,9
AC2 + sin1	24	0	0,0	26,8	31,6
AC2 + sin2	24	0	0,0	26,8	38,8
AC2 + valk1	35	0	0,0	26,8	37,0
AC2 + valk2	5	0	0,0	26,8	31,0
AC2 + pun	24	1	4,2	26,8	34,9

⁽¹⁾ MVR_A on A-kappaleen sulaindeksi

⁽²⁾ MVR_w on etukappaleen sulaindeksi

Näytesarjan 2 pudotustestin tuloksia ei voida tutkia Chi Square -testillä kuten näytesarjan 1 tapauksessa. Tämä siksi, että tuloksissa esiintyy näytteitä, joiden arvo on nolla.

Pudotustestien tuloksista voidaan huomata sama ilmiö kuin jo aiemmistakin testeistä, korkeamman sulaindeksin PC:lla on parempi mekaaninen kestävyys. Lisäksi kun vertaillaan näytesarjan 2 vasara- ja pudotustestien tuloksia, voidaan huomata että näiden testien välillä on selvä korrelaatio.

Näytesarjan 2 kappaleiden dimensiot mitattiin tuotannon mittalaitteilla. Tarkoituksena oli tarkistaa oliko sulaindeksin vaihteluilla vaikutusta kappaleiden mittoihin. Mittauksessa jokaista näytettä oli viisi kappaletta. Tarkasteltaviksi mittoiksi valittiin kappaleiden pituus ja leveys.

Mittaus tehtiin ainoastaan näytesarjan 2 kappaleille, koska nämä oli valmistettu normaalien tuotantoparametrien mukaan. Näytesarjan 1 kappaleet oli valmistettu poikkeavilla parametreilla, joten näiden kappaleiden mittaamisella ei ollut hyötyä tämän tutkimuksen kannalta.

Saatujen tulosten perusteella mitoissa ei ole juurikaan eroa ja kaikki kappaleiden mitat on ollut sallittujen rajojen sisällä. Eli tästä voidaan päätellä, ettei ainakaan näillä sulaindeksin vaihteluilla ollut vaikutusta kappaleen mittoihin.

9 YHTEENVETO

Tutkimus jakautui kahden eri näytesarjan tutkimiseen. Ensimmäisen näytesarjan avulla haluttiin tutkia se mahdollisuus, voidaanko kappaletta valmistettaessa ruiskuvalulla aiheuttaa materiaalille niin paljon tuhoa, että tämä vaikuttaa kappaleen ominaisuuksiin. Tulosten perusteella voidaan todeta, että kun materiaali on hyvin speksien rajoissa, käytössä on laaja prosessointi-ikkuna, jolla saadaan hyviä ruiskuvalukappaleita ja tätä kautta hyviä lopullisia tuotteita.

Toisen näytesarjan avulla tutkittiin materiaaleja, joiden sulaindeksit olivat erilaisia. Tämä vastasi todellista tuotannon tilannetta, jossa materiaalit saattavat vaihdella hyvinkin suuresti. Ennen tutkimuksia varmistettiin mittalaitteen kyvykkyys ja todettiin, että saadut mittaustulokset ovat luotettavia ja kuvaavat hyvin materiaalien eroja. Lisäksi varmistettiin kummallekin käytetylle materiaalille sopiva kuivausajan pituus.

Tutkituilla materiaaleilla sulaindeksin vaihteluilla havaittiin olevan vaikutusta lopullisen tuotteen ominaisuuksiin. Osin sulaindeksin vaihtelut olivat sen verran pieniä, ettei niille havaittu tilastollista merkitystä kappaleen kestävyYTEEN ja ulkonäköön. Materiaalien väliset erot peittyivät esimerkiksi mittalaitteistoista johtuvien epätarkkuuksien alle. Toiseksi tässä työssä tutkittujen näytteiden välisen eron pienuuden takia kaikkia mahdollisia eroja ei välttämättä saatu esille. Vaikka sulaindeksin muutoksilla ei usein ollut tilastollista merkitystä kappaleen ominaisuuksiin, saatuja tuloksia kuitenkin tulkita suuntaa antavina.

Tilastollisten menetelmien avulla analysoitujen tulosten perusteella sulaindeksin muutoksilla oli vaikutusta vain muutamaaan ominaisuuteen. Näytesarjan 1 tapauksessa sulaindeksin muutoksilla oli vaikutusta pudotustestiin ja näytesarjan 2 tapauksessa vasaratestiin. Vertaamalla kummankin näytesarjan tuloksia keskenään huomataan, että näytesarjassa 1 on parempi visuaalinen laatu, kun taas

näytesarjassa 2 on puolestaan paremmat mekaaniset ominaisuudet. Mekaanisten ominaisuuksien paremmuuden voidaan olettaa johtuvan siitä, että näytesarjan 2 kappaleiden valmistuksessa ei ole ollut niin voimakkaita materiaaleja hajottavia vaikutuksia kuin näytesarjan 1 valmistuksessa. Polymeeriketjujen pilkkoutuminen työstössä alentaa materiaalin mekaanisia ominaisuuksia. Toisaalta näytesarjassa 2 korkeilla sulaindeksi-arvoilla PC saattoi hitsaantua paremmin, mikä näkyi purseiden muodostumisena mutta lujempina hitsaussaumoina. Normaalisti PC/ABS:n ja PC:n ultraäänihitsauksessa PC/ABS ”sulaa” PC:tä helpommin, johtuen PC:n korkeammasta lämmönkestosta.

Tutkimalla materiaalien sulaindeksejä ja tutkittuja ominaisuuksia voidaan päätellä, että alhaisemmalla PC:n sulaindeksi-arvolla saavutetaan parempi visuaalinen ulkonäkö, eli ultraäänihitsauksessa syntyy vähemmän purseita. Tämä voidaan päätellä näytesarjan 1 tuloksista, tässä näytesarjassa etukappaleen sulaindeksi on jonkin verran alhaisempi ja myös kyseisen näytesarjan visuaalisen tarkastuksen tulokset olivat huomattavasti paremmat. Korkeammalla PC:n sulaindeksi-arvoilla saavutetaan puolestaan paremmat mekaaniset ominaisuudet eli ultraäänihitsatusta saumasta tulee kestävämpi, kun PC:n sulaindeksi on korkeampi. Tämä voidaan päätellä näytesarjan 2 tuloksista, etukappaleen sulaindeksi-arvot sekä granulaateille että kappaleille on ollut korkeampi ja myös mekaaniset ominaisuudet ovat olleet paremmat. Tuloksia tarkastellessa täytyy kuitenkin ottaa huomioon, että näytesarjojen PC/ABS-seoksesta valmistettujen kappaleiden sulaindeksi-arvot olivat aika lähellä toisiaan ja kyseiset sulaindeksit olivat speksin keskipaikkeilta. Näin ollen PC/ABS:n mahdolliset vaikutuksia ei saatu niin riittävän hyvin selville.

Tärkein huomio tutkimuksissa oli, että PC:n sulaindeksin muutoksilla oli selkeä vaikutus sekä visuaaliseen laatuun että mekaaniseen kestävyYTEEN. Nämä ominaisuudet kuitenkin näyttivät olevan kääntäen verrannollisia keskenään. Kun saavutettiin hyvät mekaaniset ominaisuudet korkeammilla PC:n sulaindeksin arvoilla, niin voitiin huomata hitsauksessa syntyvän enemmän purseita, jolloin visuaalinen laatu kärsi.

Visuaalista laatua voitaisiin parantaa korkeamman sulaindeksin polykarbonaateilla säätämällä hitsausprosessin parametreja. Kyseinen prosessi on säädetty "normaaleille" materiaaliarvoille, eli materiaaleille, joiden sulaindeksi on speksialueen keskipaikkeilla. Parametrit on tällöin valittu niin, että on saavutettu kompromissi visuaalisen laadun ja mekaanisen kestävyys välillä. Tällöin visuaalisen laadun hylkyprosentti on alhainen. Tässä tutkimuksessa tutkitut materiaalit olivat speksialueen äärilaidoilta, jolloin seurauksena oli huomattavasti korkeampi hylkyprosentti. Keino vähentää visuaalisen tarkastuksen hylkyprosenttia olisi säätää hitsausparametreja materiaalin sulaindeksin vaihtelun perusteella. Tämä tarkoittaisi sitä, että kun tuotantoon tulisi korkean sulaindeksin polykarbonaatti, täytyisi parametreja muuttaa, ja taas hetken kuluttua, palata takaisin normaaleihin säätöihin, kun materiaali jälleen vaihtuu. Tällainen ei kuitenkaan ole suotavaa, vaan kaikki materiaalit täytyisi saada ajettua samoilla parametreilla.

III KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Vanninen, T., *Polykarbonaattimuovien hajoaminen ruiskuvalussa Maldi-Tof - massaspektrometrilla tutkittuna*, Kemian syventävien opintojen tutkielma, Joensuun yliopisto, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, Kemian laitos, Joensuu 2000, 67 s.
2. Rönkä, G., *Ruiskuvalun vaikutus PC- ja ABS- muovien keskimääräiseen moolimassaan ja moolimassajakaumaan*, Kemian syventävien opintojen tutkielma, Joensuun yliopisto, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, Kemian laitos, Joensuu 2000, 61 s.
3. Ristolainen, N., *Characterization of ABS/PC*, Master's Thesis, Helsingin yliopisto, Kemian laitos, Helsinki 2001, 74 s.
4. Dealy, J., M. ja Wissburn, K., F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing*, Van Nostrand Reinhold, New York 1990, ss.491-508.
5. Weckle, C., L., Lauer, D., P., Patty, B., S., ja Pham, H., T., *Injection Molding Cycle Time Reduction Using an Advanced PC/ABS Blend*, *ANTEC 2000* (2000) 496-498.
6. Seppälä, J., *Polymeeriteknologian perusteet*, 2. painos, Otatieto Oy, Helsinki 1998, 274 s.
7. Salamone, J., C., *Polymeric Materials Encyclopedia vol 8*, CRC Press, New York 1996, ss. 5697-5709.
8. Anon., Polycarbonates, <http://www.psrc.usm.edu/macrog/pc.htm>, 15.5.2002.

9. Brunelle, D., J., Polycarbonates. Teoksessa *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. painos, osa 19, A Wiley-Interscience Publication, New York 1996, ss. 584-608.
10. Schnell, H., Chemistry and Physics of Polycarbonates, *Polymer Reviews* **vol 9** (1964), Wiley/Interscience, New York, s. 194.
11. Freitag, D., Fengler, G. ja Morbitzer, L., Routes to New Aromatic Polycarbonates with Special Material Properties, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 1598-1610.
12. Järvelä, P., Syrjälä, K. ja Vastela, M., *Ruiskuvalu*, TTKK-painos, Tampere 1999, ss. 149–157.
13. Rosato, D., V., Rosato, D., V. ja Rosato, M., G., *Injecton Molding Handbook*, 3. painos, Kluwer Academic Publishers, Boston 2000, ss. 522-541, ss. 606-611.
14. Anon., Polyacrolynitrile, <http://www.psrc.usm.edu/macrog/pan.htm>, 15.5.2002.
15. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, <http://www3.interscience.wiley.com:8087/>, 30.1.2002.
16. Pham, H., T., Weckle, C., H. ja Ceraso, J., M., Rheology Enhancement in PC/ABS Blends, *Adv. Mater.* **12** (2000) No 23, 1881-1885.
17. Yang, K., Lee, S. ja Oh, J., Effects of Viscosity Ratio and Compatibilizers on the Morphology and Mechanical Properties of Polycarbonate/Acrolynitrile-Butadiene-Styrene Blends, *Polymer Engineering and Science* **39** (1999) No 9, 1667-1677.

18. Freitag, D., Grigo, U., Müller, P., R. ja Nouvertné, Polycarbonates. Teoksessa *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2.painos, osa 11, A Wiley-Interscience Publication, New York 1988, ss. 675-704.
19. Ikkala, O., *Tfy-44.161 Polymeerifysiikka*, Luentomoniste S-01, Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan laitos, Espoo 2001, ss. 4.1-4.44.
20. Dahlmann, R. ja Weisser, L., Applications for the Atomic Force Microscopy in Plastics Processing, http://www.veeco-europe.com/uk/pdf/nano3_uk.pdf, 16.9.2002.
21. Starck, P., *Kem-100.550 Polymeerien työstö ja karakterisointi, Polymeerien viskoelastisuuskäsite. Dynaamis-mekaaniset -analyysit (DMA)*, Seminaariesitys 8.10.2001, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan laitos, Espoo 2001, 29 s.
22. Helminen, A., *Kem-100.550 Polymeerien työstö ja karakterisointi, Reologiset mittaukset ja niiden käyttö polymeerien karakterisoinnissa*, Seminaariesitys 8.10.2001, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan laitos, Espoo 2001, 24 s.
23. Karjalainen, T., *Muovien sulavirtausominaisuudet*, Seminaari 22.5.2002, AEL, Helsinki, 30 s.
24. Keinonen, M., *Tutkimusta ja uusia sovelluksia muovitekniikassa - Muovien virtauskäyttäytyminen*, Seminaari 6.-7.6.2002, Ellivuori, ss. 54-63.
25. Seppälä, J., *Polymeeriteknologian harjoitustöitä*, 2. painos, Otatieto, Espoo 1998, 107 s.
26. Karjalainen, T., *Sulaindeksin mittaaminen standardin SFS-EN ISO 1133 mukaisesti ja mittaustulosten tarkastelu*, Seminaari 22.5.2002, AEL, Helsinki, 10 s.

27. SFS-EN ISO 1133 Muovit. Kestomuovien sulamassavirran (MFR) ja sulatilavuusvirran (MVR) määrittäminen, Suomen standardisoimisliitto SFS, 1999, 26 s.

28. Liang, R. ja Gupta, R., K., The Effect of Residual Impurities on the Rheological and Mechanical Properties of Engineering Polymers, Separated from Mixed Plastics, <http://www.electronicsrecycling.net/menu2/industry/projects/htms/RakeshEffResid.htm>, 16.9.2002.

29. Seppälä, J., *Kem-100.200 Polymeeriteknologia II*, Luentomoniste K-99, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan laitos, 1999, 276 s.

30. Liu, Z., Q., Cunha, A., M., Yi, X.-S. ja Bernardo, A., C., Key Properties to Understand the Performance of Polycarbonate Reprocessed by Injection Molding, *Journal of Applied Polymer Science* 77 (2000) 1393-1400.

31. Anon., [http://www.lnp.com/LNPSite.nsf/bf1100305a8f2ffc8525666000482843/24f42c6f067ec4ed852566cd0060fa32/\\$FILE/LNP-ProcessGuide.pdf](http://www.lnp.com/LNPSite.nsf/bf1100305a8f2ffc8525666000482843/24f42c6f067ec4ed852566cd0060fa32/$FILE/LNP-ProcessGuide.pdf), 16.9.2002.

32. Salomäki, R., *Suorituskykyiset prosessit - Hyödynnä SPC*, Metalliteollisuuden Kustannus Oy, Jyväskylä 1999, ss. 123-138.

33. Mitra, A., *Fundamentals of Quality Control and Improvement*, 2. painos, Prentice Hall, New Jersey, 1998, s.391.

IV LIITTEET

- Liite 1. Kyvykkyystesti sulaindeksilaitteelle
- Liite 2. Sulaindeksitulokset, näytesarja 1

Gage R&R Study - ANOVA Method

Gage R&R for Meas

Two-Way ANOVA Table With Interaction

Source	DF	SS	MS	F	P
PART1	2	285,916	142,958	287,464	0,00005
OPERATOR2	2	3,094	1,547	3,111	0,15312
OPERATOR2*PART1	4	1,989	0,497	1,343	0,25599
Repeatability	171	63,319	0,370		
Total	179	354,319			

Two-Way ANOVA Table Without Interaction

Source	DF	SS	MS	F	P
PART1	2	285,916	142,958	383,068	0,00000
OPERATOR2	2	3,094	1,547	4,146	0,01741
Repeatability	175	65,309	0,373		
Total	179	354,319			

Gage R&R

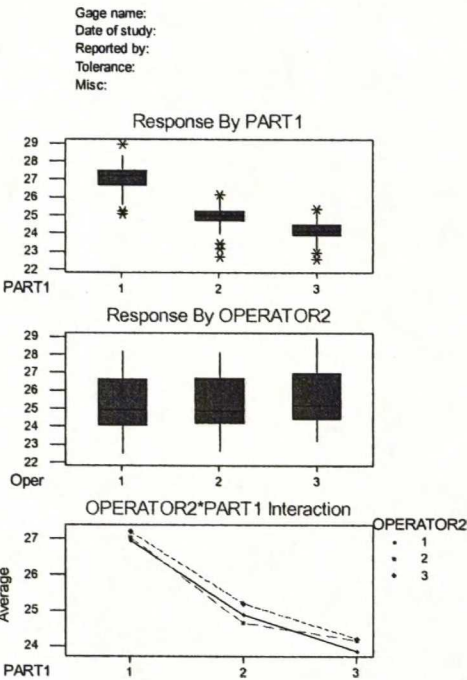
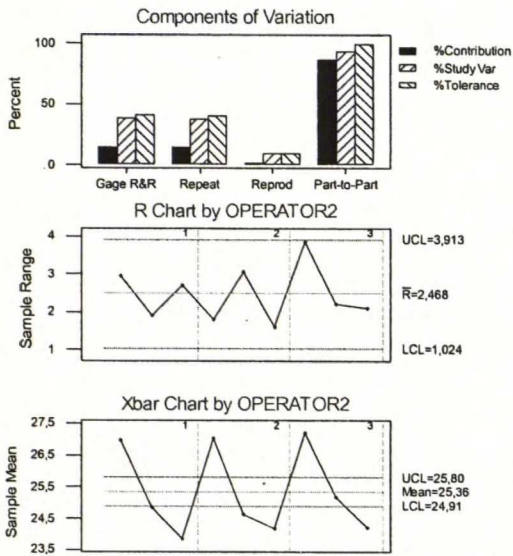
Source	VarComp	%Contribution (of VarComp)
Total Gage R&R	0,3928	14,18
Repeatability	0,3732	13,48
Reproducibility	0,0196	0,71
OPERATOR2	0,0196	0,71
Part-To-Part	2,3764	85,82
Total Variation	2,7692	100,00

Source	StdDev (SD)	Study Var (5,15*SD)	%Study Var (%SV)	%Tolerance (SV/Toler)
Total Gage R&R	0,62670	3,22753	37,66	40,34
Repeatability	0,61089	3,14611	36,71	39,33
Reproducibility	0,13988	0,72039	8,41	9,00
OPERATOR2	0,13988	0,72039	8,41	9,00
Part-To-Part	1,54156	7,93904	92,64	99,24
Total Variation	1,66408	8,57003	100,00	107,13

Number of Distinct Categories = 3

Gage R&R for Meas

Gage R&R (ANOVA) for Meas



Part1=96127 Musta
Part2=66201 Punainen
Part3=96373 Harmaa

Sulaindeksitulokset, näytesarja 1**Liite 2**

Näyte	MVR (cm ³ /10 min)
A1	26,8
A2	26,8
A3	27,2
A4	26,8
A5	25,6
A6	26,5
A7	26,7
A8	26,7
A9	26,5
W1	28,0
W2	28,0
W3	27,1
W4	26,9
W5	32,1
W6	26,8
W7	30,3
W8	30,6
W9	27,1
B1	33,8
B2	33,0
B3	34,0
B4	34,9
B5	33,2
B6	33,3
B7	33,6
B8	34,2
B9	32,6

A = A-kappale

W = Etukappale

B = Testikappale

